



Etude d'une nouvelle famille d'aluminosilicates de baryum et strontium dopés à l'euporium : structure, fluorescence, phosphorescence et thermoluminescence

Grégoire Denis

► To cite this version:

Grégoire Denis. Etude d'une nouvelle famille d'aluminosilicates de baryum et strontium dopés à l'euporium : structure, fluorescence, phosphorescence et thermoluminescence. Matériaux. Université de Nantes, 2008. Français. NNT : . tel-00352750

HAL Id: tel-00352750

<https://theses.hal.science/tel-00352750>

Submitted on 13 Jan 2009

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

ÉCOLE DOCTORALE CHIMIE - BIOLOGIE

Co-encadrant : M. Xavier Rocquefelte

Table des matières

Remerciements	i
Introduction	v
1 Rappels Théoriques	1
1.1 Processus de fluorescence	1
1.1.1 Positionnement des niveaux énergétiques de l'euporium et transitions observées	2
1.1.2 Diagramme de configuration de l'oscillateur harmonique	3
1.1.3 Rendement quantique des transitions	9
1.2 Transport et piégeage	15
1.2.1 Probabilités de piégeage et dépiégeage	16
1.2.2 Evaluation de la section efficace de capture	18
1.3 Thermoluminescence	21
1.3.1 Modèle à un piège et un centre luminescent	22
1.3.2 TL à un CL et deux pièges	30
1.3.3 Déclin d'émission isotherme et modèle à deux pièges	36
2 Mécanismes de phosphorescence	43
2.1 Modèle de phosphorescence et piégeage électronique	45
2.2 Conclusions	53
3 Méthodes expérimentales	57
3.1 Synthèse et caractérisations	57
3.1.1 Synthèse de BASO	57
3.1.2 Caractérisations structurales	58
3.1.3 Caractérisations optiques	59
3.2 Traitement des données, Analyse et Calculs Ab-Initio	61

3.2.1	Affinement Rietveld	61
3.2.2	Traitement des mesures optiques	63
3.2.3	Calculs ab-initio	63
4	Structure de la phase BASO	67
4.1	Structure et formulation	67
4.1.1	Compositions chimiques synthétisées	67
4.1.2	Caractérisation structurale et analyses chimiques	68
4.2	Substitution du baryum	76
4.2.1	Dopage à l'euporium	76
4.2.2	Substitution par le strontium.	77
4.3	Conclusions	79
5	Fluorescence des composés BASO:Eu et dérivés	81
5.1	Fluorescence de BASO:Eu	81
5.1.1	Caractérisation de la fluorescence	82
5.1.2	Influence de la température	86
5.1.3	Relation entre la structure et les propriétés de fluorescence	92
5.1.4	Récapitulatif et construction des courbes de configuration de l'oscillateur harmonique	96
5.2	Substitution & fluorescence	99
5.2.1	Influence du taux d'euporium	99
5.2.2	Influence de l'atmosphère de synthèse	103
5.2.3	Influence de la substitution au strontium	106
5.3	Conclusions	109
6	Relaxation structurale par calculs <i>ab-initio</i>	111
6.1	BASO non dopé	112
6.1.1	Choix de la structure à relaxer	112
6.1.2	Résultats et analyse de la relaxation	113
6.2	Localisation préférentielle	115
6.2.1	Relaxation de BASO dopé avec Eu^{2+} , Eu^{3+} et Sr^{2+}	115
6.2.2	Dopage avec Eu^{2+} et Sr^{2+}	119
6.2.3	Localisation préférentielle et rôle du strontium	121
6.3	Description structurale des relaxations	124
6.3.1	Description des relaxations structurales provoquées par le dopage du site Ba3	124

6.3.2	Description des relaxations structurales causées par le dopage des sites Ba1 et Ba2	127
6.3.3	Analyse des relaxations	129
6.4	Conclusions	132
7	Thermoluminescence des composés BASO:Eu	135
7.1	BASO:Eu	135
7.1.1	Phosphorescence	135
7.1.2	Thermoluminescence	142
7.1.3	Processus de TL de BASO:Eu	148
7.2	Dérivés de BASO:Eu	156
7.2.1	Influence du taux d'euprium.	156
7.2.2	Propriétés de thermoluminescence des composés Sr-BASO:Eu . .	157
7.2.3	Recuit sous atmosphère oxydante et phosphorescence	160
7.2.4	Influence du co-dopage aux lanthanides.	164
7.3	Conclusions	172
8	Analyse spectrale de la thermoluminescence de BASO:Eu	175
8.1	BASO:Eu1%	175
8.1.1	Spectres de TL de BASO:1%Eu illuminé à 293 K	175
8.1.2	Spectres de TL de BASO:1%Eu illuminé à 80 K	179
8.1.3	Récapitulatif	181
8.2	Rôle de la température d'excitation	184
8.2.1	Analyse spectrale des déclins d'émission isothermes de BASO:Eu	184
8.2.2	Discussion	187
8.3	Mécanismes d'ionisation	193
8.3.1	Rôle de la température lors de l'étape d'excitation	196
8.3.2	Energies d'activation de capture des CL ionisés et thermolumi- nescence.	202
8.4	Conclusions	205
	Conclusion	209
	Annexes :	218
	Effet tunnel ou transport délocalisé ?	219
	Thermogrammes résolus en longueur d'onde de BASO 0,04%Eu	221

Section efficace de capture dans BASO

223

Remerciements

Les premières personnes à remercier sont mes encadrants du groupe Matériaux Inorganiques pour l'Optique et le Stockage (MIOPS) de L'Institut des Matériaux Jean Rouxel (IMN), à savoir Stéphane Jobic, Philippe Deniard et Xavier Rocquefelte. En effet, ce travail n'aurait pas pu être mené à bien sans l'expérience et le dynamisme de Stéphane, la disponibilité et la bonne humeur de Philippe ou encore la pédagogie de Xavier. Je les remercie chaleureusement pour m'avoir guidé tout au long de ces trois années de thèse.

Les autres membres du groupe MIOPS sont bien sûr pleinement associés à ces remerciements. Que ce soit les permanents, Rémi, Martine... les doctorants, Violaine, Benoît, Mathieu, Daniel... ou encore les stagiaires, Antoine, Benjamin, Fabien... tous ont su m'apporter de sages conseils et de l'aide précieuse. Ces conditions de travail particulièrement agréables sont également dues en grande partie au cadre de recherche exceptionnel que constitue l'IMN. Je remercie ainsi son directeur Guy Ouvrard pour avoir présidé ma soutenance ainsi que l'ensemble du personnel technique et administratif de l'IMN pour leur perspicacité et leur efficacité. Une partie des expériences a également été menée aux laboratoires ICMCB à Bordeaux et LPES à Nice. Je remercie donc Alain Garcia et l'ensemble de ses collègues pour m'avoir accueilli à l'ICMCB et m'avoir formé avec patience à la spectroscopie. De même, je remercie Mourad Benabdesselam pour m'avoir accueilli chaleureusement à Nice et m'avoir initié aux mesures de thermoluminescence. Enfin, je remercie Daniel Zambon du LMI de Clermont-Ferrand pour avoir accepté d'être rapporteur de ma thèse.

Je remercie tous ceux qui m'ont accompagné à l'IMN et qui sont devenus mes amis, ceux avec qui j'ai partagé les pauses cafés, les repas et les soirées : Jean-Frédéric, Nicolas, Rémi... il serait bien trop long de tous vouloir les citer, mais le cœur y est.

Il me reste à remercier mes parents, mon frère et ma sœur pour leur soutien. Je regretterai de n'avoir pas soutenu ma thèse deux jours plus tôt, mon père aurait ainsi pu être rassuré de sa confiance aveugle et du devenir de son fils. La rencontre de ces événements restera à jamais gravée dans ma mémoire.

*Ce manuscrit est dédié à mon père,
décédé le 30 octobre 2008.*

L'imagination est plus importante que la connaissance.

A. Einstein

Introduction

Pendant longtemps, le composé phosphorescent le plus employé à l'échelle industrielle fut le sulfure de zinc ZnS:Cu,Co . En effet, après exposition à la lumière du jour, ce dernier présente une phosphorescence verte perdurant environ deux heures une fois le composé plongé dans l'obscurité [1]. Depuis 1995, ce produit est supplanté par une nouvelle famille de matériaux, les aluminates dopés avec Eu^{2+} et co-dopés Ln^{3+} (Ln = lanthanide). Les éléments phares de cette famille, découverts par Matsuzawa *et al.* et commercialisés par l'entreprise Nemoto, sont les produits phosphorescents $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ et $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$ qui présentent une émission, respectivement verte et violette, pouvant persister plus de dix heures [2, 3].

Les propriétés de phosphorescence des aluminates et silicates (SrAl_2O_4 , SrSiO_3 ...) dopés avec Eu^{2+} sont, en réalité, connues depuis longtemps (années 40), mais les temps d'émission reportés n'excèdent pas l'heure [4, 5]. Le très récent regain d'intérêt porté sur cette famille de matériau tient dans l'exceptionnelle augmentation du temps de phosphorescence, de plusieurs heures, provoqué par l'insertion d'un co-dopant de type Ln^{3+} . Lors de la dernière décennie, les propriétés de phosphorescence de nombreux systèmes *matrice + dopant + Ln^{3+}* ont ainsi été étudiés. Dans ce contexte, de nouveaux matériaux phosphorescents ont notamment été développés et brevetés à l'Institut des Matériaux Jean Rouxel [6].¹ Ces études ont, d'autre part, révélé les propriétés de fluorescence UV et phosphorescence blanche du composé $\text{Ba}_{13}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}:\text{Eu}^{2+}$ [7]. La particularité scientifique d'obtenir une émission blanche à l'aide d'un seul composé, ainsi que l'intérêt des industriels pour les matériaux à luminescence blanche, entre autres pour l'éclairage à basse consommation d'énergie, nous ont conduits à étudier plus en détail ce composé et ces dérivés au strontium (dopés avec Eu^{2+} et co-dopés avec Ln^{3+}). La majeure partie de ce mémoire est ainsi dédiée à la caractérisation des propriétés de ce nouvel aluminosilicate de baryum dopé avec Eu^{2+} , que nous noterons BASO:Eu , et ses dérivés au strontium.

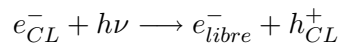
1. Brevet déposé conjointement avec la société Rhodia Chimie.

Au-delà de la recherche de nouveaux matériaux phosphorescents, des efforts de rationalisation des mécanismes sont encore nécessaires pour pouvoir orienter les synthèses à venir vers des compositions à propriétés mieux ciblées. En effet, les propriétés de luminescence persistante exceptionnelles des composés $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ et $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$ ne sont, à ce jour, pas encore totalement élucidées. En ce sens, le second apport essentiel de ce mémoire concerne l'analyse des mécanismes de phosphorescence des composés de la famille des aluminates, silicates et aluminosilicates dopés avec Eu^{2+} (famille notée MASO:Eu).

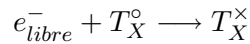
Avant de décrire plus précisément le déroulement de ce manuscrit, rappelons brièvement le principe de la phosphorescence. Si dans le langage commun, le terme "phosphorescence" dénote une émission qui perdure dans le temps et l'obscurité, elle peut être trompeuse quant-au phénomène physique invoqué. En effet, l'émission des composés tels que $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Dy}$ et $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}, \text{Nd}$, ne provient pas d'un temps de vie élevé de l'état excité du centre luminescent Eu^{2+} . Il s'agit en fait d'un phénomène de dépiégeage thermostimulé d'une paire électron-trou suivi de sa recombinaison radiative sur l'activateur Eu^{2+} . La propriété exacte de ces matériaux est, par conséquent, une *propriété de thermoluminescence*, et la définition précise de la phosphorescence est ainsi une émission de lumière consécutive à l'apport d'énergie de la température ambiante.

Tout au long de cette thèse, nous décrirons les mécanismes de phosphorescence et thermoluminescence des composés de la famille de matériaux MASO:Eu à travers le schéma de la figure 1. Ce mécanisme de base sera justifié plus tard dans ce mémoire. Plus spécifiquement, la propriété de phosphorescence / thermoluminescence nécessite deux étapes obligatoires : une *étape d'excitation* suivie d'une *étape de relaxation* [8].

Durant l'étape d'excitation, l'absorption des photons incidents (UV-Visibles) par le centre luminescent (CL) permet d'ioniser ce dernier et de créer un électron libre dans la bande de conduction (flèche n°1 en Figure 1) :



A la suite de l'ionisation, l'électron libre circule dans la bande de conduction (flèche n°2) jusqu'à ce qu'il soit capturé par un piège T (n°3) :²



2. La notation de Kröger-Vink est ici employée T_T dénote un piège de nature T sur un site cristallographique X de la matrice. Les exposants \circ et \times représentent les charges électrostatiques relatives du pièges, respectivement positive et neutre (un exposant prime indiquera une charge relative négative).

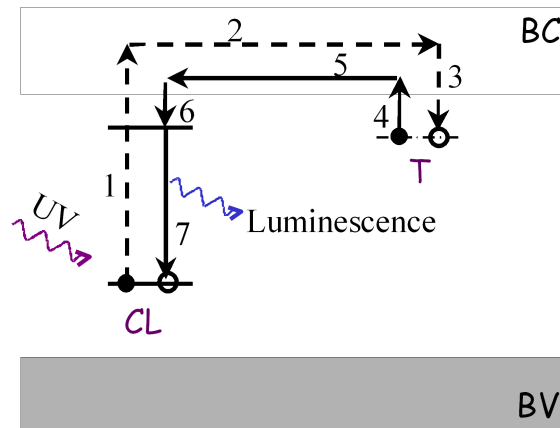


FIGURE 1 – Schéma de principe de la thermoluminescence d'un composé de type MASO :Eu. Le choix d'un piégeage d'électron sera justifié au chapitre 2. Dans le cas d'un piégeage de trous, le centre luminescent serait réduit durant l'étape d'excitation et le trou migrerait via la bande de valence jusqu'au piège.

L'électron capturé est ainsi piégé jusqu'à ce qu'une énergie externe suffisante soit apportée. Le bilan de l'étape d'excitation est donc la génération d'un état métastable, formé d'une paire électron-trou piégée.

Après arrêt de l'excitation, le peuplement des pièges cesse et débute alors l'étape de relaxation. L'apport d'énergie thermique permet de dépeupler les pièges (flèche n°4). L'électron libre créé circule alors dans la bande de conduction (n°5) jusqu'à la rencontre d'un centre luminescent sur lequel l'électron est capturé (n°6). Dans le cas où le piège et l'activateur sont proches, le dépiégeage peut également s'effectuer par effet tunnel, sans passage dans la bande de conduction. Après la capture de l'électron sur le CL, la recombinaison de l'électron avec le trou localisé donne lieu à l'émission de lumière caractéristique de l'activateur (n°7). La durée de ce processus de dépeuplement / recombinaison, et donc de l'émission, dépendra du temps de vie de l'état métastable à la température considérée.

Ce mécanisme de thermoluminescence reste simpliste et ne prend pas en compte l'ensemble des phénomènes. C'est pourquoi, nous introduirons, dans un premier temps (chapitre 1), les modèles physiques existant sur les points clés du mécanisme, soit : le processus de recombinaison (ou fluorescence), le transport des électrons et leur piégeage. À l'aide de ces considérations, nous apporterons également une contribution sur la description analytique du mécanisme de thermoluminescence. Dans un second temps, une

étude bibliographique succincte sur les composés du type MASO permettra de conforter le modèle de thermoluminescence illustré en figure 1. A la suite de la présentation des méthodes expérimentales employées lors de la thèse (chapitre 3), nous reporterons enfin les propriétés structurales (chapitres 4 et 6), de fluorescence (chapitre 5) et de phosphorescence (chapitres 7 et 8) du nouveau matériau BASO:Eu et ses dérivés.

Chapitre 1

Rappels Théoriques

*Sans connaissance, nous risquons
d'imaginer ce qui est déjà connu.*

1.1 Processus de fluorescence

La description élémentaire de l'interaction lumière-matière peut être formulée en considérant un système composé d'un niveau fondamental **A** et d'un niveau excité **B**. La probabilité d'absorption d'un électron du niveau **A** vers le niveau **B** est déterminée par le coefficient d'Einstein B_{AB} [9] :

$$\left. \frac{dN_B}{dt} \right|_{abs} = N_A B_{AB} \rho(\nu) \quad (1.1)$$

où N_B et $\rho(\nu)$ sont respectivement la population électronique sur le niveau **B** et la densité volumique d'énergie du faisceau incident. Les états **A** et **B** sont couplés à l'onde électromagnétique incidente soit par le champ électronique du faisceau, décrit via le moment dipolaire électrique \vec{R} , soit par le champ magnétique, décrit par le moment dipolaire magnétique \vec{M} . Le coefficient B_{AB} est alors proportionnel à la probabilité de promouvoir l'électron de l'état **A** vers l'état **B**, probabilité déterminée par le carré de l'élément matriciel $|\langle a | \vec{R} | b \rangle|^2$ dans le cas d'un couplage avec le champ électronique, et $|\langle a | \vec{M} | b \rangle|^2$ dans le cas d'un couplage avec le champ magnétique ($\langle a |$ et $\langle b |$ sont respectivement les fonctions d'ondes électroniques des états fondamental et excité) [10]. Des produits matriciels nuls déterminent les transitions interdites. La première règle de Laporte implique ainsi que les transitions dipolaires électroniques nécessite un changement de parité orbitale de la fonction d'onde et une conservation du moment de spin

($\Delta L = \pm 1$, $\Delta S = 0$) [11]. Au contraire, les transitions dipolaires magnétiques nécessitent une conservation de la parité orbitale ($\Delta L = 0$, $\Delta J = 0, \pm 1$ sauf $J=0$ à $J=0$) et la probabilité d'absorption est plus faible de plusieurs ordres de grandeur.

Nous allons désormais nous attacher aux transitions optiques qui concernent l'euprium sous sa forme cationique, en nous intéressant tout particulièrement au cation Eu^{2+} . Nous introduirons ensuite successivement le modèle de l'oscillateur harmonique pour déterminer la forme des spectres et les phénomènes qui régulent le rendement quantique des émissions.

1.1.1 Positionnement des niveaux énergétiques de l'euprium et transitions observées

Au sein de solides iono-covalents, l'euprium se retrouve au degré d'oxydation II ou III de configurations électroniques respectives $[\text{Xe}]4f^75d^0$ et $[\text{Xe}]4f^65d^0$. La dernière orbitale occupée de l'état fondamental de l'euprium, et plus généralement de l'ensemble des terres rares, sont donc des orbitales f. La génération de l'ensemble des micro-états et l'évaluation des interactions électroniques permet de positionner les niveaux d'énergie associés à ces configurations électroniques pour l'ion libre (confère le tableau de Carnall [12]). Les orbitales f sont généralement dites de semi-cœur car leur rayon est faible. Au sein du solide, les orbitales f sont ainsi écrantées par les orbitales 5p et leur couplage avec le réseau est donc restreint. L'éclatement des niveaux de configurations $4f^n$ est de l'ordre de $10\text{-}10^2 \text{ cm}^{-1}$ pour un champ de ligands faible (fluorures [13]) et $10^2\text{-}10^3 \text{ cm}^{-1}$ pour un champ de ligands fort (chlorures, oxydes [14]).

Dans le cas de l'euprium III, l'état excité peut être généré au travers de transitions intra-sites ($f \rightarrow f$ ou $f \rightarrow d$) et par transfert de charge *ligand* $\rightarrow \text{Eu}^{3+}$. L'émission de l'ion Eu^{3+} consiste en raies fines associées à une désexcitation radiative du niveau $^5\text{D}_0$ vers les niveaux $^7\text{F}_J$. Les caractéristiques des émissions dépendent de la symétrie du site. Ainsi, dans le cas de l'existence d'un centre de symétrie, les transitions $f \rightarrow f$ dipolaires électriques sont strictement interdites.¹ Seules les transitions magnétiques sont autorisées. Dans le cas d'un site non centro-symétrique, les transitions dipolaires électriques sont partiellement autorisées eu égard à des interactions entre orbitales 4f et 5d (hybridation). De par leur hypersensibilité à ce phénomène, les transitions à $\Delta J = 2$ sont alors très intenses. Dès lors, toutes les émissions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_J$ de Eu^{3+} sont visibles, et en particulier les transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2, ^7\text{F}_4$ [15]. Le matériau présente alors une

1. Elles sont toutefois observées dans certains cas, grâce aux abaissments de symétries provoqués par les modes de vibration du réseau (transitions dites *vibroniques*) mais restent de très faibles intensités.

fluorescence rouge alors que celle-ci tend vers l'orange dans le cas d'un site centrosymétrique.

Dans le cas de l'euporium II, la forte stabilisation engendrée par le remplissage de la demi-couche place les premiers niveaux excités 6P_J de configuration $4f^7$ à une forte énergie $> 30\,000\text{ cm}^{-1}$ au-dessus du niveau fondamental ${}^8S_{7/2}$. D'autre part, l'état excité de configuration $4f^65d^1$, terme spectral noté $4f^6({}^7F_J)5d^1$ (ou 8H_J), est beaucoup plus sensible au champ cristallin eu égard à l'occupation d'une orbitale $5d$. L'éclatement des niveaux est donc bien supérieur que pour les orbitales f pures et est de l'ordre de 10^3 cm^{-1} . Dès lors, deux cas se distinguent. Pour un champ de ligands faible tout d'abord, les niveaux $4f^65d^1$ se situent à plus haute énergie que les premiers états excités de configuration $4f^7$. Les émissions ${}^6P_J \rightarrow {}^8S_{7/2}$ ont ainsi pu être observées dans différents fluorures (BaY_2F_8 , SrSiF_6 , BaSiF_6 , SrCaAlF_7 , $\text{BaCaAlF}_7 \dots$ [16]). Toutefois, dans la majorité des composés tels qu'au sein de la famille $\text{M}_X(\text{Al},\text{Si})_Y\text{O}_Z:\text{Eu}$, le champ de ligands est suffisant pour que les premiers niveaux $4f^65d^1$ soient positionnés à une plus basse énergie que les états $4f^7$. Les émissions observées proviennent ainsi de la transition autorisée du plus bas niveau $4f^65d^1$, vers le niveau ${}^8S_{7/2}$. Le spectre d'absorption est, quant-à-lui, composé de l'ensemble des transitions ${}^8S_{7/2} \rightarrow 4f^65d^1$, les structures dues aux différents termes $4f^6({}^7F_J)5d^1$ étant parfois discernables à très basse température [17, 18].

L'évolution des énergies d'émission de fluorescence de Eu^{2+} , notamment au sein de la famille de matériaux $\text{M}_X(\text{Al},\text{Si})_Y\text{O}_Z:\text{Eu}$, a largement été décrite dans la littérature [18–21]. Il apparaît ainsi possible de déterminer l'évolution de la position de l'émission $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ à travers quelques règles phénoménologiques. De façon générale, l'énergie d'émission diminue à mesure que le champ cristallin augmente soit lorsque :

- la coordinence de l'euporium est réduite,
- la taille du cation substitué par l'euporium décroît et,
- l'ionicité de la liaison Eu-O diminue.

L'énergie d'émission de Eu^{2+} est par ailleurs fortement corrélée à la valeur du décalage de Stokes. Nous allons détailler ce point à travers la présentation du modèle de l'oscillateur harmonique quantique.

1.1.2 Diagramme de configuration de l'oscillateur harmonique

Le couplage du centre luminescent (CL) avec son environnement joue non seulement sur les énergies des transitions mais également sur la forme du spectre. L'Hamiltonien du système électronique peut classiquement être découpé en trois composantes, fonctions

des coordonnées électroniques r et atomiques Q :

$$\mathbf{H} = \mathbf{H}(r) + \mathbf{H}_0(Q) + V(r, Q) \quad (1.2)$$

où $\mathbf{H}(r)$ inclut l'énergie cinétique des électrons et la répulsion électron-électron, $\mathbf{H}_0(Q)$ est l'énergie cinétique des noyaux et $V(r, Q)$ inclut les répulsions et attractions électrostatiques noyau-noyau et noyau-électron (Denning dans [22]). Dans son état fondamental \mathbf{A} et à l'équilibre ($Q = Q_a$), l'énergie électronique du système est obtenue via la résolution de l'équation de Schrödinger :

$$E_a(Q_a) = \langle a | p^2/2m^* + V(r, Q_a) | a \rangle \quad (1.3)$$

où p et m^* sont respectivement la quantité de mouvement et la masse effective de l'électron. Le centre luminescent subit les effets du solide à travers les différents modes de vibration. Il est généralement admis que le CL ne soit majoritairement couplé qu'à un seul mode, noté ω_a . Le développement en série de Taylor du potentiel $V(r, Q)$ permet alors d'exprimer les oscillations du CL provoquées par les vibrations de ce mode :

$$\begin{aligned} V(r, Q) &= V(r, Q_a) + \sum \left. \frac{\delta V}{\delta Q} \right|_{Q=Q_a} (Q - Q_a) + \frac{1}{2} \sum \left. \frac{\delta^2 V}{\delta Q^2} \right|_{Q=Q_a} (Q - Q_a)^2 + \dots \\ &= V(r, Q_a) + V'(r)(Q - Q_a) + \frac{1}{2} M \omega_a^2 (Q - Q_a)^2 \end{aligned} \quad (1.4)$$

L'oscillateur harmonique est ainsi défini par le couplage linéaire $V'(r)(Q - Q_a)$ et le couplage quadratique $M \omega_a^2 (Q - Q_a)^2 / 2$ où M est la masse du noyau. Le couplage linéaire définit la perte ou le gain d'énergie électronique à mesure que la position d'équilibre du système est modifiée, tandis que le couplage quadratique détermine le puits de potentiel $U_a(Q)$ créé par les oscillations du noyau suivant le mode de vibration ω_a autour de sa position d'équilibre Q_a :

$$U_a(Q) = E_a(Q_a) + M \omega_a^2 (Q - Q_a)^2 / 2 \quad (1.5)$$

De même, l'état excité \mathbf{B} est défini par son énergie électronique E_b à l'équilibre Q_b et son puits de potentiel U_b formé maintenant par les modes de vibration ω_b propre aux oscillations du noyau dans son nouvel état.

Dans le cas de l'euprium II, l'absorption $4f^7 \rightarrow 4f^6 5d^1$ promeut un électron d'une orbitale interne vers une orbitale externe. Par conséquent, les liaisons chimiques Eu-ligands sont très différentes dans l'état fondamental et dans l'état excité. Il en résulte

une modification significative de la position d'équilibre du noyau ($Q_a \neq Q_b$). Un exemple de diagramme de configuration de l'oscillateur harmonique dans le cas de Eu^{2+} , c'est à dire un décalage de Franck-Condon (FC) important $\Delta Q = Q_b - Q_a$, est illustré en figure 1.1. L'énergie $E_0 = E_b(Q_b) - E_a(Q_a)$ séparant les états excité et fondamental désigne l'énergie à zéro phonon.

La probabilité d'absorption $\mathbf{A} \rightarrow \mathbf{B}$ doit désormais prendre en compte le couplage au réseau :

$$B_{AB} \propto |\langle a\nu_a | \vec{R} | b\nu_b \rangle|^2 \quad (1.6)$$

où $\langle \nu_a |$ et $\langle \nu_b |$ dénotent les états vibrationnels dans les états fondamentaux et excités. L'approximation de Condon suppose que les fonctions d'ondes électroniques sont indépendantes de la position du noyau Q , d'où :

$$B_{AB} \propto |\langle a | \vec{R} | b \rangle \langle \nu_a | \nu_b \rangle|^2 \quad (1.7)$$

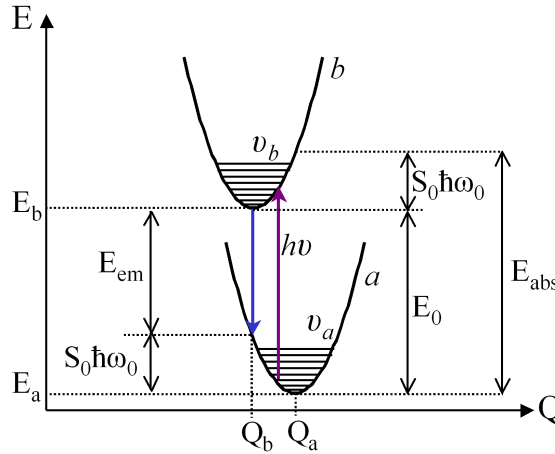


FIGURE 1.1 – Diagramme de configuration de l'oscillateur harmonique dans l'approximation de Huang-Rhys $\omega_0 = \omega_a = \omega_b$. L'énergie E_{em} du photon émis est égale à $E_0 - S_0\hbar\omega_0$.

Les transitions électroniques se font donc à coordonnées atomiques constantes et sont représentées par une ligne verticale dans le diagramme de configuration. Elles sont suivies par la relaxation des positions atomiques vers la position d'équilibre Q_b . L'approximation de Condon se justifie par les cinétiques de chacun des phénomènes précités : la transition électronique est de l'ordre de 10^{-15} s tandis que la relaxation est beaucoup plus lente, de l'ordre de 10^{-12} s.

L'ensemble des transitions permises, en absorption et émission, sont celles qui res-

pectent la conservation de l'énergie électronique et élastique exprimée par :

$$-\nu_a \hbar \omega_a + \nu_b \hbar \omega_b + E_0 - h\nu = 0 \quad (1.8)$$

où $h\nu$ est l'énergie du photon absorbé ou émis (supposée ici positive dans les deux cas). La somme des transitions autorisées (fonctions δ)² sur l'ensemble des états vibrationnels forme la fonction spectrale $f(h\nu)$ de la transition :

$$f(h\nu) = \sum_{\nu_b=0}^{\infty} \sum_{\nu_a=0}^{\infty} |\langle \nu_a | \nu_b \rangle|^2 \delta(-\nu_a \hbar \omega_a + \nu_b \hbar \omega_b + E_0 - h\nu) \quad (1.9)$$

L'énergie du photon, incident ou émis, pouvant prendre n'importe quelle valeur, la fonction spectrale est donc normalisée. D'autre part, le nombre $\nu_p = \nu_a - \nu_b$ est la quantité de phonons qui est émis (absorbés) lors d'une émission (absorption). La fonction spectrale ainsi définie se présente donc comme une succession de pics de Dirac, soit les lignes $\delta(E_0 - \nu_p \hbar \omega_0 - h\nu)$ (figure 1.2a). Néanmoins, le couplage quasi-systématique du centre luminescent avec d'autres modes de vibrations en plus faible nombre va élargir chaque ligne δ et former ainsi l'enveloppe $\bar{f}(h\nu)$ qui est généralement observée expérimentalement (Figure 1.2b).³

L'approximation de Huang et Rhys (HR) consiste à présumer l'invariabilité du mode principal de vibration dans l'état fondamental et excité, ce qui se traduit par $\omega_b = \omega_a = \omega_0$. Le facteur de Huang Rhys S_0 est alors défini par :

$$S_0 = \frac{1/2 M \omega_0^2 (Q_b - Q_a)^2}{\hbar \omega_0} \quad (1.10)$$

et représente le nombre de phonons émis lors de la relaxation de l'état excité après une absorption en $Q = Q_a$. Dans le cas de Eu^{3+} , le décalage de FC est quasi-nul le facteur de Huang Rhys S_0 est donc faible (faible couplage au réseau : $S_0 \leq 1$, [23]). Les émissions se présentent ainsi sous forme de raies étroites. En revanche, dans le cas d'une forte relaxation de l'état excité comme pour l'émission $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ de Eu^{2+} , le facteur de HR est élevé (fort couplage : $S_0 > 6$)⁴ et la fonction spectrale possède la forme d'une

2. fonction égale à 1 lorsque l'équilibre 1.8 est vérifié, sinon égale 0.

3. L'élargissement est dit homogène. Un élargissement inhomogène définit quant à lui une différenciation possible des centres luminescents [23]

4. Les valeurs de S_0 sont à titre indicatif, une distribution gaussienne peut être obtenue avec des valeurs de $S_0 < 6$ si le mode de vibration est de forte énergie, où à haute température.

gaussienne :

$$f(h\nu) = \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[-\frac{(h\nu - E_{abs})^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.11)$$

Le spectre d'absorption est centré en l'énergie $E_{abs} = E_0 + S_0\hbar\omega_0$ tandis que le spectre d'émission est centré sur l'énergie $E_{em} = E_0 - S_0\hbar\omega_0$ (figure 1.2). La largeur à mi-hauteur H de la fonction gaussienne est définie par la variance σ^2 de la distribution, soit :

$$H = 2\sqrt{2\ln(2)\sigma^2} \quad (1.12)$$

où la variance de la gaussienne est déterminée par [24] :

$$\sigma^2 = S_0 \frac{1 + \tilde{n}}{1 - \tilde{n}} = S_0 \coth \left(\frac{\hbar\omega_0}{2kT} \right) \quad (1.13)$$

où $\langle \tilde{n} \rangle$ est la population thermique de Planck. Les spectres d'absorption et d'émission sont donc dépendants de la température et s'élargissent à mesure que celle-ci augmente.

Une conséquence majeure de l'approximation de Huang-Rhys est la symétrie miroir entre les spectres d'absorption et d'émission comme illustrée en Figure 1.2c. La symétrie est axée en l'énergie E_0 , encore appelé ligne à zéro phonon. Le décalage de Stokes ΔS_0 correspond à l'énergie libérée sous forme de phonons lors du cycle absorption/émission :

$$\Delta S_0 = E_{abs} - E_{em} = 2S_0\hbar\omega_0 \quad (1.14)$$

La ligne à zéro phonon est généralement déterminée par une mesure du décalage de Stokes effectuée à très basse température tandis que les paramètres S et w_0 peuvent être déterminés via la dépendance en température de la largeur à mi-hauteur ($\propto \sigma^2$). La figure 1.3 illustre la dépendance de la variance pour des modes de fréquence de valeurs 10^{12} et 10^{14} s^{-1} . Pour des énergies de phonons suffisamment faibles, les asymptotes à basse et haute températures permettent de déterminer S et w_0 puisque :

$$\text{pour } \omega_{faible} \text{ et à basses températures : } \sigma^2 \equiv S_0 (\hbar\omega_0)^2 \quad (1.15a)$$

$$\text{pour } \omega_{faible} \text{ et à hautes températures : } \sigma^2 \equiv 2S_0\hbar\omega_0 k_B T \quad (1.15b)$$

Quelques règles phénoménologiques permettent également de déterminer l'évolution du décalage de Stokes dans une série de composé. Ce dernier croît généralement à mesure que la taille du cation substitué diminue.

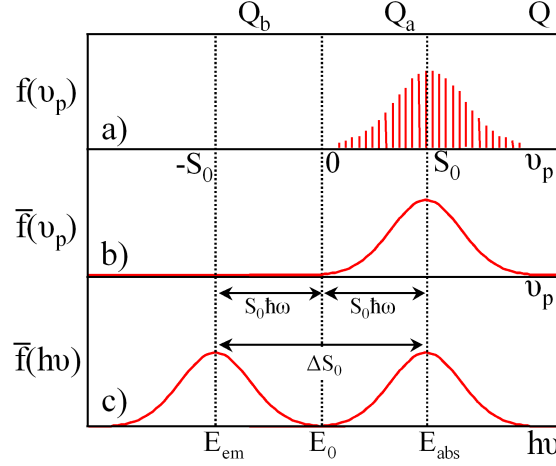


FIGURE 1.2 – a) Distribution spectrale des phonons générés et absorbés lors de la transition $a \rightarrow b$. b) Elargissement de chaque ligne δ dû aux modes de vibrations mineurs. c) Fonctions spectrales gaussiennes d'émission et d'absorption. Le cas illustré est celui d'un fort couplage réseau-CL (décalage de Stokes élevé) et la ligne à zéro phonon est par conséquent de très faible intensité.

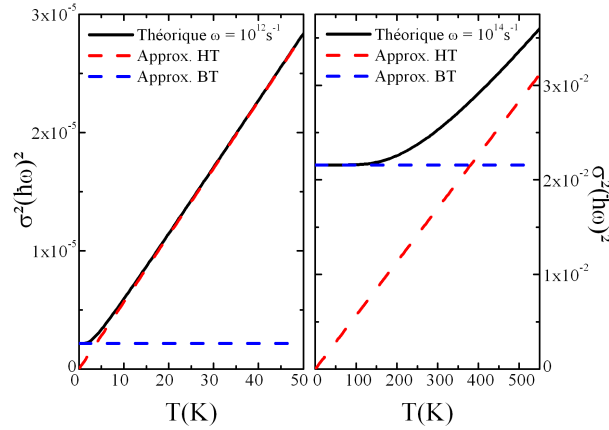


FIGURE 1.3 – Variance de la gaussienne au sein de l'approximation HR pour des modes de fréquence de 10^{12} et 10^{14} s^{-1} et un couplage au réseau élevé $S_0 = 5$. Théorique : équation 1.13 - Approx. BT : équation 1.15a - Approx. HT : équation 1.15b.

1.1.3 Rendement quantique des transitions

Rendement quantique externe.

Le rendement quantique externe η_{ext} d'un matériau fluorescent correspond à la fraction de lumière émise sur la quantité de lumière incidente :

$$\eta_{Ex.} = \frac{\text{Nombre de photons émis}}{\text{Nombre de photons incidents}} \quad (1.16)$$

Pour la quasi-totalité des applications, un rendement quantique élevé est nécessaire afin de diminuer les pertes d'énergie du système. D'un point de vue pratique, le rendement quantique de matériaux solides fluorescents peut être évalué, soit via un spectrofluorimètre aux puissances calibrées en valeurs absolues, soit via la comparaison à un matériau fluorescent standard au rendement quantique externe connu.

Plus précisément, la valeur du rendement quantique externe dépend du pouvoir absorbant du centre luminescent. Ce pouvoir est déterminé par la section efficace d'absorption $\sigma_{ab}^{Abs.}$ de l'activateur. Expérimentalement, la section efficace peut être évaluée à partir du coefficient d'absorption linéaire ou en particulier à travers le temps de vie de l'état excité dans le cas d'un matériau fluorescent solide. La section efficace est égale à [10] :

$$\sigma_{ab}^{Abs.}(\omega) = \frac{1}{4} \frac{g_b}{g_a} \lambda_{ba}^2 f(\omega) A_{ba} \quad (1.17)$$

où g_a et g_b sont respectivement les dégénérescences des états **A** et **B**. La section efficace d'absorption est reliée au temps de vie de l'émission spontanée $\tau_{Sp.}$ par le biais du coefficient d'Einstein A_{ba} :

$$A_{ba} = \frac{1}{\tau_{Sp.}} = \frac{2\omega_{ba}^3}{3\epsilon_0 \hbar c^3} \sum_{\nu_a} |\langle a\nu_a | \vec{R} | b\nu_b \rangle|^2 \quad (1.18)$$

pour une émission émettant d'un seul niveau ν_b vers l'ensemble des états ν_a (ϵ_0 : permittivité diélectrique du vide - \hbar : constante de Planck - c : vitesse de la lumière).⁵ Par conséquent, à mesure que le taux d'autorisation de la transition augmente, le temps de vie de l'émission diminue et la section efficace décroît. Ainsi, le temps de vie des émissions dipolaires électriques permises $4f \rightarrow 5d$ de Eu^{2+} , compris habituellement entre 0,4 et 12,6 μs (4,2 K), est inférieur à celui des transitions $4f \rightarrow 4f$ interdites de Eu^{3+} compris entre 10^{-4} et 10^{-2} s [25, 26]. Les sections efficaces de l'euproprium III sont donc beaucoup plus faibles que celle de Eu^{2+} , c'est pourquoi dans la majorité des

5. Il est également nécessaire de prendre en compte la correction du champ électromagnétique local pour l'ion au sein du solide [23].

applications, l'excitation de l'euporium III s'effectue par un transfert de charge et non une excitation via les transitions $4f \rightarrow 4f$ [27].

Le rendement quantique interne.

Du point de vue macroscopique, le rendement quantique interne η_{int} d'un matériau fluorescent est défini par la fraction de photons émis sur le nombre de photons incidents réellement captés par le centre luminescent :

$$\eta_{int} = \frac{\gamma_{ab}^r}{\gamma_{ab}} \quad (1.19)$$

où γ_{ab} et γ_{ab}^r sont respectivement le taux total de transitions de **B** vers **A** et le taux de transitions radiatives. Le rendement interne peut être mesuré via un calcul du rendement quantique externe et une mesure d'absorption du composé. Le rendement quantique interne englobe, à travers le terme γ_{ab} , tous les phénomènes qui ont lieu après l'absorption, soient le taux de transitions radiatives, le taux de transferts d'énergie, le taux d'extinction par un centre de piégeage... qui favorise ou limite l'émission de fluorescence.

Au point de vue microscopique, le rendement quantique η_{ba} de la désexcitation de l'état **B** vers **A** est déterminé quant à lui uniquement par les taux de transitions radiatives γ_{ab}^r et non radiatives γ_{ab}^{nr} tel que :

$$\eta_{ba} = \frac{\gamma_{ab}^r}{\gamma_{ab}^r + \gamma_{ab}^{nr}} \quad (1.20)$$

Le taux de transitions radiatives est simplement le coefficient d'Einstein A_{ba} puisque pour une émission théorique 100 % radiative $\tau_{ba} = \tau_{ba}^{sp} = 1/\gamma_{ab}^r$. D'autre part, γ_{ab}^r est indépendant de la température en valeur absolue puisque la fonction spectrale $f(h\nu)$ est normalisée. Pour une transition dipolaire électronique autorisée tel que pour Eu^{2+} γ_{ab}^r est de l'ordre de 10^7 s^{-1} [28].

La décroissance du rendement quantique interne est donc due à l'augmentation du taux de transitions non radiatives, notamment avec la croissance de la température. Dans le même temps, le temps de vie τ_{ba} mesuré expérimentalement diminuera suivant l'expression :

$$\tau_{ba} = \frac{1}{\gamma_{ab}^r + \gamma_{ab}^{nr}} \quad (1.21)$$

L'évaluation du taux de transitions non radiatives est généralement incluse dans deux modèles délimitant les cas d'un faible et fort décalage de FC. Le premier cas est décrit à partir du modèle *d'émission multiphonons* de Kiel. Le retour non radiatif s'effectue

lorsque les niveaux vibrationnels de l'état excités $\langle \nu_b |$ se trouvent en phase avec des niveaux $\langle \nu_a |$ de l'état fondamental (figure 1.4). L'électron retourne alors non radiativement vers l'état fondamental en générant plusieurs phonons. A mesure que la température augmente, les électrons peuplent un plus grand nombre de niveaux vibrationnels $\langle \nu_a |$ et la probabilité de transitions non radiatives s'accroît. D'autre part, l'écart "horizontal" séparant les deux paraboles diminue lorsque l'énergie à zéro phonon E_0 décroît également. Il en résulte une plus grande probabilité de recouvrement des états vibrationnels $\langle \nu_a |$ et $\langle \nu_b |$ et par conséquent une augmentation du taux de transitions non radiatives. La transition $b \rightarrow a$ non radiative est ainsi fortement favorisée lorsque E_0 est inférieure à l'énergie de cinq phonons $\hbar\omega_a$. Ce dernier cas est généralement rencontré entre les états excités de Eu^{3+} et Eu^{2+} et donne lieu à une relaxation non radiative systématique vers le niveau excité de plus basse énergie avant émission, radiative ou non, à partir de cet état.

Dans le cas des décalages de FC élevés, ou modèle de Mott, les puits de potentiel des états fondamental et excité se recoupent. La grande probabilité de retour non radiatif en ce point fait tendre l'évolution du taux de transitions non radiatives vers une loi de Boltzman :

$$\gamma_{ab}^{nr} = N_{ab}^{nr} \exp\left(-\frac{E_X}{kT}\right) \quad (1.22)$$

L'énergie d'activation E_X représente les différences d'énergie entre le niveau le plus bas de la parabole de l'état excité et le point de croisement entre les paraboles des états fondamentaux et excités tandis que N_{ab}^{nr} est une constante (1.4). Dans le cas limite d'une énergie d'activation infime $\gamma_{ab}^{nr} \equiv N_{ab}^{nr}$, la transition s'effectuera simplement suivant la fréquence d'oscillation du réseau. N_{ab}^{nr} est ainsi de l'ordre de grandeur des modes de vibration soit 10^{13} s^{-1} [28].

Néanmoins, la loi de Boltzmann n'est pas toujours suivie, même dans des cas de larges décalages de FC. Struck et Fonger ont ainsi généralisé l'approche d'émission multiphonons à tous les cas de décalages de FC [28]. En effet, le retour à l'état fondamental dans le modèle de Mott s'effectue par la génération de phonons, et est donc bien un processus d'émission multiphonons à part entière. Les modèles de Kiel et de Mott sont donc simplement des cas limites du mécanisme d'émission multiphonons.

Suivant cette approche généralisée, le taux de transitions non radiatives η_{ba}^{nr} est proportionnel à la fonction spectrale non radiative $f^{nr}(\nu_a, \nu_b)$ [29] :

$$f^{nr}(\nu_a, \nu_b) = \sum_{\nu_a=0}^{\infty} \sum_{\nu_b=0}^{\infty} |\langle \nu_a | \nu_b \rangle|^2 \delta(\nu_b \hbar\omega_b - \nu_a \hbar\omega_a + E_0) \quad (1.23)$$

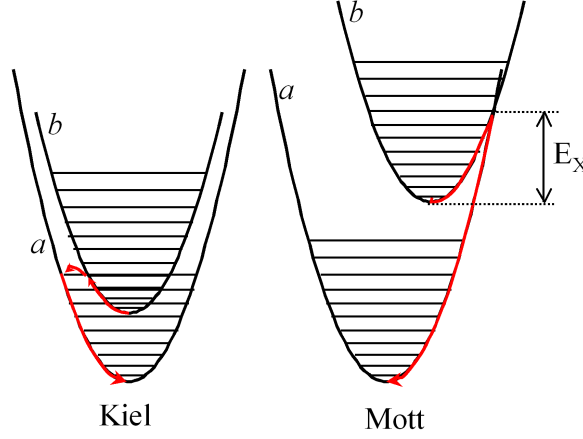


FIGURE 1.4 – Schématisation des modèles de transitions non radiatives de Mott et Kiel

La règle d'autorisation des transitions non radiatives est déterminée par l'équilibre énergétique $\nu_b \hbar \omega_b - \nu_a \hbar \omega_a + E_0$, qui correspond à l'équilibre 1.8 dans lequel le photon émis est d'énergie nulle [24]. La distribution obtenue est ainsi différente de la fonction radiative. En effet, cette fonction est non normalisée, ce qui implique une augmentation du taux de transitions non radiatives lorsque la température augmente.⁶

Centres poisons et thermoionisation.

La présence d'un centre poison ou extincteur **E** proche du CL peut être responsable de l'extinction de la transition $b \rightarrow a$ (figure 1.5b). La proximité du centre poison implique le recouvrement orbitalaire de l'un de ces états électroniques $|e\rangle$ avec l'état excité $|b\rangle$ de l'activateur. L'électron dans l'état excité peut ainsi se recombiner avec l'état fondamental par l'intermédiaire du couplage des états vibrationnels $|\nu_b\rangle$ et $|\nu_e\rangle$, puis $|\nu_e\rangle$ et $|\nu_a\rangle$.

Un cas particulier d'extinction s'effectue lorsque l'état excité de l'activateur $|b\rangle$ se trouve près de la bande de conduction (figure 1.6). Les électrons pompés sur le niveau $|b\rangle$ (flèche n°1) peuvent être thermiquement excités dans la bande de conduction (flèche n°2). L'activateur est alors thermiquement ionisé (thermoionisation) et le rendement quantique de l'émission décroît. Le cation Eu^{2+} semble particulièrement touché par ce phénomène. En effet, le mécanisme de thermoionisation est de plus en plus employé (vis-à-vis du modèle de recombinaisons non radiatives par émission multiphonons) pour décrire l'extinction en température de l'émission $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ de Eu^{2+} [20, 30, 31].

6. La diminution du rendement quantique avec la température est bien due à une augmentation du taux des transitions non radiatives et non pas à une diminution du taux de transitions radiatives

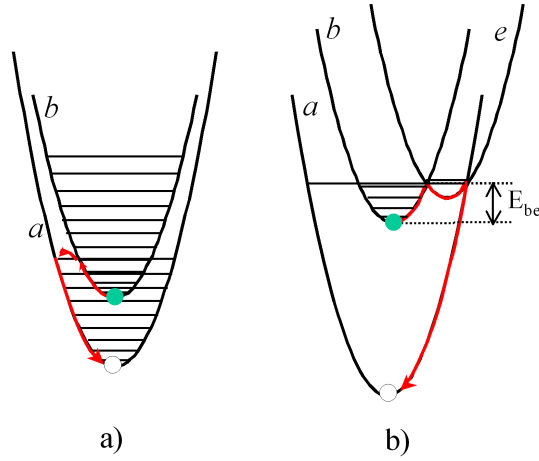


FIGURE 1.5 – Recombinaison non radiative par a) émission multiphonons classique et b) via la présence d'un centre extincteur.

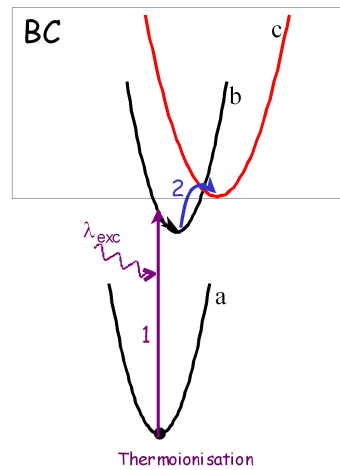


FIGURE 1.6 – Schématisation du mécanisme de thermoionisation.

Transferts d'énergie

L'émission du centre luminescent peut également être accrue ou altérée par des phénomènes de transferts d'énergie de type non radiatifs, radiatifs ou par recouvrement orbitalaire. Dans le premier cas, aucun photon n'est émis et les deux centres sont couplés via le moment électronique dipolaire \vec{R} définissant ainsi deux types de transferts : dipôle-dipôle et dipôle-quadrupôle.⁷ Deux conditions doivent alors être remplies pour que le transfert ait lieu : conservation de l'énergie et proximité des centres sensibilisateur et récepteur.

La probabilité de transferts est proportionnelle à :

$$\gamma_{ba'}^t \propto |\langle \Psi_I | \mathbf{H}(\vec{R}) | \Psi_F \rangle|^2 \quad (1.24)$$

où Ψ_I et Ψ_F définissent les fonctions d'onde des états initial et final de la transition. L'état initial est décrit à travers l'état excité **B** du sensibilisateur et l'état fondamental **A'** du récepteur. L'état final est quant à lui composé de l'état fondamental **A** du sensibilisateur et de l'état excité **B'** du récepteur. Comme nous l'avons vu précédemment l'énergie de ces états est corrélée à la fonction spectrale et au temps de vie de leur émission. Dexter a calculé l'intégrale de recouvrement de l'équation 1.24 via ces grandeurs mesurables [32]. En particulier, l'état excité **B** peut être évalué correctement à travers son temps de vie τ_{spont} et l'état fondamental **A'** via la force de l'oscillateur d'absorption $\kappa_{a'}$. La probabilité de transfert dipôle-dipôle devient alors :

$$\gamma_{b'a}^t = \frac{3\hbar^4 c^4 \kappa_{a'}}{4\pi r^6 n^4 \tau_b^{sp} \chi} \int \frac{f_b(h\nu) f_{a'}(h\nu)}{(h\nu)^4} d(h\nu) \quad (1.25)$$

où r est la distance séparant les deux centres, χ un facteur lié à la correction du champ électromagnétique local (pris égal à 1 dans cette expression par Dexter) et n est l'indice de réfraction de la matrice. Les fonctions $f_b(h\nu)$ et $f_{a'}(h\nu)$ sont respectivement les fonctions spectrales radiatives (donc normalisées) de l'émission du sensibilisateur et d'absorption du récepteur. Si l'on s'affranchit des probabilités de transitions non radiatives, le rendement de transfert d'énergie est égal à :

$$\eta^t = (1 - \eta^r) = \frac{\gamma_{ba'}^t}{\gamma_{ba}^r + \gamma_{ba'}^t} \quad (1.26)$$

où l'on rappelle que γ_{ba}^r est l'inverse du temps de vie d'émission spontanée τ_{spont} . Le rayon critique de transferts d'énergie se définit par l'équiprobabilité des taux de trans-

7. Dexter rappelle l'analogie de ce mécanisme avec les forces de Van der Waals.

ferts et de transitions radiatives $\gamma_{ba'}^t \tau_b^{sp} = 1$ [33]. On peut ainsi le calculer via l'équation 1.25 par :

$$r_c^6 = \frac{3\hbar^4 c^4 \kappa_{a'}}{4\pi n^4} \chi \int \frac{f_b(h\nu) f_{a'}(h\nu)}{(h\nu)^4} d(h\nu) \quad (1.27)$$

Le sensibilisateur et le récepteur peuvent être de même nature si le centre luminescent possède un décalage de Stokes suffisamment faible, cas de Eu^{3+} , pour qu'il y ait un recouvrement des bandes d'émission et d'absorption. En revanche dans le cas d'un couplage réseau-CL élevé tel que pour Eu^{2+} , le taux de transferts entre CL de même nature est à priori plus restreinte. D'autre part, la probabilité de tomber sur un activateur couplé à un centre extincteur augmente à mesure que le taux de transferts croît. Ce phénomène est en grande partie à l'origine de l'extinction en concentration [15]. Au contraire, le rendement quantique externe d'un matériau peut être amélioré en insérant volontairement un centre sensibilisateur dont la section efficace d'absorption est importante et qui peut transférer son énergie vers le centre luminescent. A titre d'exemple l'ion Eu^{2+} est un sensibilisateur de Mn^{2+} [34].

Dans le cas d'un transfert radiatif, un photon émis par un centre luminescent est absorbé par un second centre. Le taux de transferts est déterminé par le recouvrement des spectres d'absorption du centre récepteur et du spectre d'émission de l'émetteur, la section efficace d'absorption du centre récepteur, et la probabilité que le photon émis soit dirigé vers le centre absorbant. A faible concentration d'activateurs, cette probabilité est peu élevée et rend ainsi le processus de transferts radiatifs peu performant. A forte concentration d'activateurs, les CL se retrouvent suffisamment proches pour que le transfert non radiatif soit autorisé. Comme le temps de vie des transferts d'énergie est inférieur au temps de vie des recombinaisons radiatives (de l'ordre de 10^{-7} s pour Eu^{3+}), c'est le transfert non radiatif qui a lieu. C'est pourquoi le phénomène de transferts radiatifs est un processus mineur vis-à-vis du transfert non radiatif.

Enfin, l'énergie d'un CL peut être transférée par recouvrement orbitalaire. La proximité des activateurs est bien sûr nécessaire et une distance inférieure à 5-10 Å est requise dans le cas de l'euporium [15].

1.2 Transport et piégeage

Le modèle classique de thermoluminescence présenté en introduction relie les centres luminescents aux pièges via un transport par la bande de conduction. Cependant, le modèle peut être enrichi d'autres phénomènes de transport comme l'effet tunnel [35]. Nous ne détaillerons ici que le principe du transport par bande. Ce choix, concernant

la famille de matériau $M_X(Al, Si)_Y O_Z : Eu$, sera justifié au chapitre 2. De surcroît, nous nous plaçons ici dans le cas d'un piégeage d'électrons, mais des considérations similaires peuvent être effectuées dans le cas d'un piégeage de trou.

1.2.1 Probabilités de piégeage et dépiégeage

Les électrons libres sont créés soit lors de l'ionisation du CL lors de l'étape d'excitation, soit par dépiégeage thermostimulé au cours de l'étape de relaxation. Ces électrons circulent sur les états **C** de la bande de conduction et leur vitesse moyenne augmente avec la racine carrée de la température selon l'équation [36] :

$$\langle v \rangle = \left(\frac{8k_B T}{\pi m^*} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (1.28)$$

Ces électrons circulent dans la bande de conduction (BC) jusqu'à ce qu'ils soient piégés. Dans le processus de thermoluminescence, deux types de centres de piégeage existent : les pièges à électrons **T**, ainsi que les centres luminescents préalablement ionisés (notés \oplus). Précisons ici que le trou placé sur le centre luminescent est considéré immobile et reste ainsi localisé sur l'activateur. Ce choix sera justifié au chapitre 2 dans le cas de la famille de matériau $M_X(Al, Si)_Y O_Z : Eu$. Nous allons désormais exprimer les différents flux entre les centres de piégeage, la bande de conduction et les activateurs.

Considérons une concentration n_c d'électrons circulant dans la bande de conduction. Le débit ou taux d'électrons libres capturés par un piège **T** est alors :⁸

$$\gamma_{ct} = n_c \langle v \rangle \sigma_t \quad (1.29)$$

où σ_t est la section efficace du piège. Si l'on considère qu'un piège ne peut capturer qu'un seul électron, le taux total d'électrons capturés est donc :

$$\left. \frac{dn_c}{dt} \right|_{capture} = -n_c (\langle v \rangle \sigma_t) (N_t - n_t) \quad (1.30)$$

où N_t et n_t sont respectivement la concentration totale de pièges **T** et la concentration d'électrons piégés sur **T** ($N_t - n_t$ est donc la concentration de pièges libres). Le terme $\sigma_t \langle v \rangle$ est généralement indiqué par souci d'allègement des écritures en une seule gran-

8. Le débit d'une grandeur x est le flux surfacique de la grandeur par unité de volume x_V que multiplie le champ de vecteur \vec{v} à travers la surface σ_i : $\int_{\sigma_i} x_V \vec{v} d\sigma$. La grandeur x est ici le nombre d'électrons libres par unité de volume, soit n_c , le champ de vitesse $\langle v \rangle$ et la surface traversée est la section efficace du piège σ_t .

deur β_t et appelé probabilité de piégeage du piège. Toutefois, cette appellation est un abus de langage puisque ce terme a pour unité $\text{\AA}^3\text{s}^{-1}$ alors que les probabilités (tel que la probabilité de dépiégeage p , voir ci-dessous), ou taux, possèdent pour dimension la fréquence s^{-1} . Les termes $\beta_i (i = b, t)$ désignent en fait le flux du champ de vecteur. Afin de conserver l'unicité de l'appellation probabilité pour des unités s^{-1} , les grandeurs β_i ne seront pas nommées comme telle et l'auteur y préférera la désignation *pouvoir de capture*.

Considérons désormais l'augmentation de n_c due au dépeuplement des pièges \mathbf{T} (figure 1.7). Les pièges occupés forment des niveaux donneurs d'énergie électronique E_t au sein de la bande interdite. La concentration d'électrons issus des donneurs sur le niveau d'énergie E_i de la bande de conduction suit la statistique de Fermi-Dirac [36] :

$$n_c(E_i) = \frac{g(E_i)}{g_t} \frac{1}{\exp\left(\frac{E_i - E_t}{k_B T}\right) + 1} \quad (1.31)$$

où $g(E_i)$ et g_t sont respectivement les dégénérescences des niveaux E_i et du piège. Dans le cas de matériaux phosphorescents, la profondeur des pièges est de l'ordre de quelques dixièmes d'eV [37]. Dans la gamme de température employée pour la thermoluminescence (< 700 K) l'énergie thermique est de l'ordre de quelques centièmes d'eV. Dès lors $\exp[(E_i - E_t)/(kT)] \gg 1$ et l'on retrouve la statistique de Boltzman commune aux semi-conducteurs dopés type n. L'intégration sur l'ensemble des états de la bande de conduction nous donne l'expression de la concentration d'électrons libres créés par *dépiégeage thermostimulé* n_c^d :

$$n_c^d = \frac{N_c}{g_t} \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{k_B T}\right) \quad (1.32)$$

où N_c est la densité d'états de la bande de conduction :

$$N_c = \left(\frac{2\pi m^* k_B T}{h^2}\right)^{\frac{3}{2}} \quad (1.33)$$

On retrouve alors la probabilité de dépiégeage p employée en thermoluminescence. Elle est le taux d'électrons thermiquement dépiégés de \mathbf{T} :

$$p = \int_{\sigma_t} n_c^d \langle v \rangle d\sigma = n_c^d \langle v \rangle \sigma_t = \frac{N_c \langle v \rangle \sigma_t}{g_t} \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{k_B T}\right) \quad (1.34)$$

Le facteur préexponentiel est communément rassemblé en un seul terme noté s

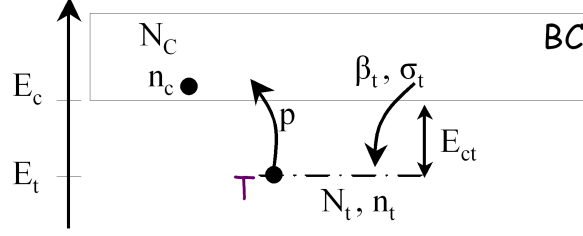


FIGURE 1.7 – Schéma des flux autour d'un piège (voir texte).

[38, 39] :

$$s = \frac{N_c \langle v \rangle \sigma_t}{g_t} \quad (1.35)$$

En se basant sur un modèle de transition de Mott (voir équation 1.22), les énergies de phonons peuvent être employées comme valeur de facteur préexponentiel : $s \equiv N_{ab}^{nr}$, soit de l'ordre de 10^{13} s^{-1} [8]. Cependant cet emploi est restrictif puisque, selon l'expression 1.35, le facteur préexponentiel est également relié à la valeur de la section efficace de capture σ_t qui peut varier de plus de 7 ordres de grandeur suivant que le centre est attractif, neutre ou répulsif [40]. Il n'est ainsi pas rare, ni nécessairement anormal, de rencontrer des valeurs de facteur préexponentiel très différentes de 10^{13} s^{-1} dans la littérature.

Le taux total de dépiégeage est alors obtenu en multipliant la probabilité de dépiégeage par la concentration de pièges occupés :

$$\left. \frac{dn_c}{dt} \right|_{\text{depiégeage}} = pn_t = \frac{N_c \langle v \rangle \sigma_t}{g_t} \exp\left(-\frac{E_c - E_t}{k_B T}\right) n_t \quad (1.36)$$

La section efficace de capture du piège σ_t apparaît dans chacune des expressions qui régissent les probabilités de piégeage (1.30) et dépiégeage (1.36). Il semble donc essentiel de discuter du mécanisme de capture. Le modèle le plus employé à notre connaissance est le mécanisme de capture par émission multiphonons [41]. Nous décrivons brièvement le mécanisme détaillé explicitement dans l'article de Henry et Lang [42].

1.2.2 Evaluation de la section efficace de capture

Le piège et l'état de la bande de conduction impliqués dans la capture par émission multiphonons sont représentés sur un diagramme de configuration en figure 1.8. La capture s'effectue par la transition non radiative $c \rightarrow t$. Comme nous l'avons vu

précédemment, la probabilité de transition non radiative γ_{ct}^{nr} s'exprime par :

$$\gamma_{ct}^{nr} = \frac{2\pi}{\hbar} \sum_{\nu_c=0}^{\infty} \sum_{\nu_t=0}^{\infty} |\langle c\nu_c | \mathbf{H} | t\nu_t \rangle|^2 \delta(\nu_c \hbar \omega_c - \nu_t \hbar \omega_t + E_0) \quad (1.37)$$

En appliquant les approximations de Franck-Condon et de Huang-Rhys, la probabilité de capture devient :

$$\gamma_{ct}^{nr} = \frac{2\pi}{\hbar} |\langle c | \mathbf{H} | t \rangle|^2 \sum_{\nu_c=0}^{\infty} \sum_{\nu_t=0}^{\infty} |\langle \nu_c | \nu_t \rangle|^2 \delta(\nu_p \hbar \omega_0 + E_0) \quad (1.38)$$

Nous retrouvons logiquement la fonction spectrale non radiative $f^{nr}(\nu_p)$ exprimée en équation 1.23 sommée ici sur l'ensemble des états vibrationnels du piège ν_t et de l'état de la bande de conduction considérée ν_c . Le nombre de phonons émis ν_p lors de la capture est ici $\nu_p = \nu_t - \nu_c$. En supposant que la capture s'effectue uniquement par transition non radiative, la section efficace s'obtient en égalisant les équations 1.29 et 1.38 :

$$\sigma_t = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|\langle c | \mathbf{H} | t \rangle|^2 \Omega}{\langle v \rangle} f^{nr}(\nu_p) \quad (1.39)$$

où Ω représente le volume du cristal.⁹

Le cas d'un décalage de FC $Q_t - Q_c$ élevé entre les paraboles de l'état de bande de conduction et du piège est illustré en figure 1.8. D'autre part, Henry et Lang ne considèrent que les captures où les paraboles se croisent, soit à la coordonnée atomique Q_{Capt} , ce qui est en fait le cas limite du modèle de Mott présenté auparavant dans le mécanisme de transitions non radiatives. Par conséquent, Henry et Lang n'ont pas calculé de manière exacte la fonction spectrale non radiative comme l'ont effectué Struck et Fonger mais l'ont exprimée via la fonction spectrale radiative de la manière qui suit.

A la coordonnée Q_{Capt} , la probabilité de transitions non radiatives est équivalente à la probabilité de transitions radiatives dans laquelle un photon d'énergie nulle $h\nu = 0$ est émis puisque :

$$\delta^r(E_0 - \nu_p \hbar \omega + h\nu) = \delta^{nr}(E_0 - \nu_p \hbar \omega) \Leftrightarrow h\nu = 0 \quad (1.40)$$

La section efficace devient alors proportionnelle à $f^r(0)$ en lieu et place de $f^{nr}(\nu_p)$. De plus, dans le cas d'un large décalage de FC, le facteur de HR S_0 est élevé ce qui induit

9. La section efficace est indépendante de la concentration d'électrons dans la bande de conduction. La valeur n_c de l'équation 1.29 est donc intégrée sur l'ensemble du volume du cristal Ω : $n_c = \text{Nombre d'électrons libres}/\Omega$.

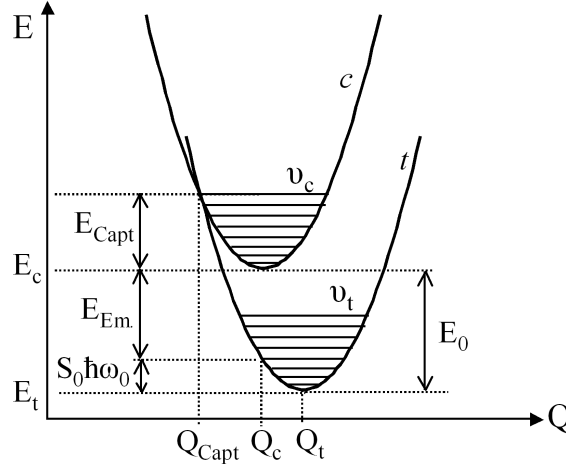


FIGURE 1.8 – Diagramme de configuration pour le mécanisme de capture par émission multiphonons. Q_t et Q_c sont respectivement les coordonnées atomiques à l'équilibre du piège occupé et de l'état de la BC mis en jeu dans la capture.

une distribution spectrale radiative $f^r(0)$ de forme gaussienne (équation 1.11). Nous obtenons ainsi :

$$\sigma_t = \frac{2\pi}{\hbar} \frac{|\langle c | \mathbf{H} | t \rangle|^2 \Omega}{\langle v \rangle} \frac{1}{\sqrt{2\pi\sigma^2}} \exp \left[-\frac{(E_{Em.})^2}{2\sigma^2} \right] \quad (1.41)$$

où $E_{Em.}(= E_0 - S_0 \hbar \omega_0)$ est l'énergie sur laquelle est centrée la gaussienne. La variance σ^2 peut ensuite être exprimée en se plaçant dans l'approximation des hautes températures et des énergies de phonons suffisamment faibles (équation 1.15b). L'expression de la section efficace formulée par Henry et Lang (équation 28 dans [42]) est ainsi générée :

$$\sigma_t = \left(\frac{4\pi E_{Capt}}{k_B T} \right)^{\frac{1}{2}} \frac{\Omega}{\hbar \langle v \rangle} \frac{|\langle c | \mathbf{H} | t \rangle|^2}{E_{Em.}} \exp \left(-\frac{E_{Capt}}{k_B T} \right) \quad (1.42)$$

où E_{Capt} est l'énergie d'activation de la capture égale à :

$$E_{Capt} = \frac{(E_0 - S_0 \hbar \omega_0)^2}{4S_0 \hbar \omega_0} \quad (1.43)$$

Finalement, la dépendance en température de la section efficace est corrélée au terme¹⁰ en T^{-1} mais également au terme exponentiel. Expérimentalement, ces deux types de dépendance ont été proposés [39]. Suivant l'expression 1.42, la limite entre

10. La vitesse moyenne $\langle v \rangle$ est fonction de $T^{-1/2}$.

ces deux comportements en température dépendra, d'une part, de l'énergie séparant le piège de la bande de conduction E_0 et, d'autre part, de la valeur de $S_0\hbar\omega_0$ (qui est directement proportionnelle à la valeur du décalage de FC ($Q_c - Q_t$)). A titre d'exemple, les mesures effectuées par spectroscopie d'impédance (DLTS) par Henry et Lang sur de nombreux pièges dans divers semi-conducteurs montrent des dépendances exponentielles de la probabilité de capture (pour des températures comprises entre ≈ 80 et 600 K) [42]. En fait, nous retrouvons logiquement la loi d'Arrhenius du modèle de Mott qui caractérise la probabilité de transitions non radiatives dans le cas d'un large décalage de FC.

La bonne compréhension des processus de capture nécessite donc de connaître ce qui gouverne la valeur du décalage de FC lors du piégeage. Les mesures expérimentales d'Henry et Lang concernent des pièges de l'ordre du dixième d'eV pour profondeur (E_0 , ce qui n'est pas l'énergie d'activation). Ces pièges proviennent donc d'une forte désaturation locale du réseau, provoquée par une entité impureté (moléculaire, ionique. . .) ou par un défaut de cristallisation (lacunes, interstitiels). Ainsi, nous pouvons présumer que la capture d'un électron risque d'entraîner une forte redistribution de la densité électronique. Dans ce cas, une valeur élevée du décalage de Stokes semble justifiée, ce qui induit une faible énergie d'activation de capture E_{Capt} et résulte en la prépondérance du terme d'Arrhenius dès que la température croît.

Enfin, l'ordre de grandeur de la section efficace est compris dans la valeur de l'élément de matrice $|\langle c|\mathbf{H}|t\rangle|^2$ qui dépend fortement de la nature attractive, neutre ou répulsive du défaut. Les valeurs des sections efficaces sont ainsi généralement comprises entre 10^{-20} (centre répulsif) et 10^{-14} cm⁻² (centre attracteur) [40].

1.3 Description analytique de l'étape de relaxation du processus de thermoluminescence

L'analyse par thermoluminescence (TL) consiste à illuminer un matériau puis à le chauffer à vitesse constante afin de récolter le signal de luminescence induit par le dépeuplement des pièges et la recombinaison des porteurs de charge sur les activateurs. L'acquisition de thermoluminescence apparaît logiquement comme la méthode de caractérisation la mieux adaptée à l'étude des matériaux phosphorescents puisqu'elle permet d'identifier :

- le nombre de types de piège au sein du matériau,
- la concentration relative de chacun des pièges,
- la profondeur des pièges et,

– les cinétiques de dépiégeage.

Nous avons présenté dans les sections précédentes les lois qui régissent l'ensemble des mécanismes compris dans le processus de TL : piégeage/dépiégeage, transport, recombinaison. Nous allons désormais intégrer ces lois dans le modèle de TL présenté en introduction. Nous décrirons ainsi de manière détaillée la cinétique associée à l'étape de relaxation du processus de TL.

Dans un premier temps, nous présenterons un modèle simplifié à un piège et un centre luminescent. Toutefois, les matériaux phosphorescents présentent généralement de nombreux pièges et nous analyserons, donc, dans un second temps, l'effet de la présence d'un deuxième piège. Enfin, quelques calculs de déclins d'émission isothermaux seront présentés dans le cas d'un matériau multi-pièges.

1.3.1 Modèle à un piège et un centre luminescent

Après arrêt de l'excitation, le système est composé d'une concentration n_t d'électrons piégés et d'une concentration N_{\oplus} de centres luminescents ionisés. Chacun des pièges ne pouvant capter qu'un seul électron, l'électroneutralité s'écrit $N_{\oplus} = n_t$. Dès lors, nous noterons la fraction de pièges initialement ¹¹ occupée f telle que :

$$f = \frac{n_t}{N_t} \quad (1.44)$$

De plus, la concentration totale de centres luminescents N_{Eu} est conservée tout au long du processus de TL et est égale à :

$$N_{\oplus} + N_b + N_a = N_{Eu} \quad (1.45)$$

où N_i est la concentration d'états de type i ($= a, b, \oplus$). La température du milieu permet aux électrons piégés d'être libérés. Le flux total de dépiégeage est exprimé en équation 1.36 tandis que le flux total de ces électrons qui sont repiégés est exprimé en équation 1.30. Qui plus est, les électrons libres sont également capturés par les centres ionisés suivant le flux total :

$$\left. \frac{dn_c}{dt} \right|_{\text{capturesurCL}} = -n_c(\sigma_b \langle v \rangle) N_{\oplus} \quad (1.46)$$

où σ_b est la section efficace de capture du centre luminescent. De la même manière que pour un piège, il doit exister une probabilité de dépeuplement *thermostimulé* du niveau

11. Initialement indique ici la fin de l'étape d'excitation.

B vers la bande de conduction, processus que nous avons dénommé thermoionisation en partie 1.1.3. De manière analogue au dépiégeage thermostimulé, le flux total de centres thermoionisés peut être exprimé selon l'équation :

$$\left. \frac{dN_b}{dt} \right|_{thermoionisation} = p_b N_b \quad (1.47)$$

où p_b définit la probabilité de dépeuplement thermostimulé de l'état **B** (voir équation 1.34). Toutefois, dans l'ensemble des articles et livres traitant de la thermoluminescence cette probabilité est négligée (généralement implicitement) et nous ferons de même dans ce chapitre [8].

A partir de l'ensemble des flux totaux (figure 1.9), le système d'équations régissant l'étape de relaxation de l'état métastable s'écrit :

$$\frac{dN_a}{dt} = N_b \gamma_{ba} \quad \frac{dn_c}{dt} = p n_t - n_c \beta_b N_{\oplus} - n_c \beta_t (N_t - n_t) \quad (1.48a,b)$$

$$\frac{dN_b}{dt} = n_c \beta_b N_{\oplus} - N_b \gamma_{ba} \quad \frac{dn_t}{dt} = -p n_t + n_c \beta_t (N_t - n_t) \quad (1.48c,d)$$

$$\frac{dN_{\oplus}}{dt} = -n_c \beta_b N_{\oplus} \quad N_{\oplus} = n_c + n_t \quad (1.48e,f)$$

où l'équation 1.48f représente la condition d'électroneutralité du système et où les pouvoirs de capture du piège β_t et du CL ionisé β_b sont respectivement égaux à $\langle v \rangle \sigma_t$ et $\langle v \rangle \sigma_b$. De plus, l'acquisition du signal de thermoluminescence est effectuée avec une vitesse de montée en température q constante. Ceci permet de convertir directement les flux temporels en flux thermiques via l'expression $1/dt = q/dT$. Enfin, le signal de thermoluminescence mesuré I_{TL} , est le nombre d'électrons qui se recombinent avec le trou sur l'état fondamental **A** à chaque instant, et ce de manière radiative :

$$\begin{aligned} I_{TL}(t) &= \eta_{ba} \frac{dN_a}{dt} \\ &= \eta_{ba} \gamma_{ba} N_b(t) \\ &= \gamma_{ba}^r N_b(t) \end{aligned} \quad (1.49)$$

où γ_{ba}^r est le taux de transitions radiatives (équation 1.19). A travers l'équation 1.48c), permettant de déterminer $N_b(t)$, il apparaît que l'intensité de TL est non seulement établie par le flux d'électrons capturés sur les activateurs ionisés ($n_c \beta_b N_{\oplus}$) mais aussi par le rendement quantique de la transition $b \rightarrow a$ (γ_{ba}^r). En d'autres termes, le signal de TL mesuré est la conséquence d'un processus de *capture* suivi d'un processus de *recombinaison*. En conséquence, l'ensemble des phénomènes qui sont susceptibles de

modifier le processus de recombinaison (tels que les taux de transitions non radiatives, de transferts d'énergie...) doivent théoriquement être pris en compte et intégrer dans le terme γ_{ba} (et notamment la dépendance en température) [43]. La plupart des analyses de TL ne prennent pas en compte ces effets et nous ferons ici de même par souci de simplification.

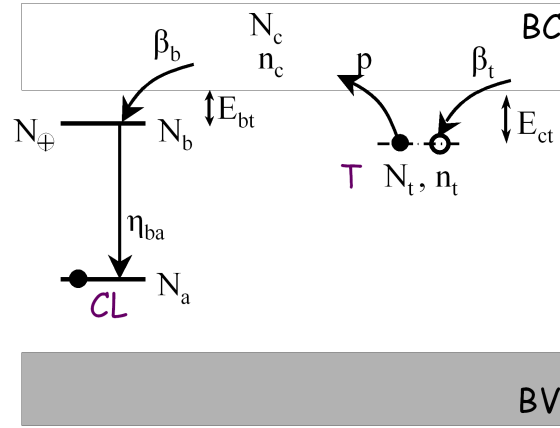


FIGURE 1.9 – Schéma des flux lors de l'étape de relaxation du processus de thermoluminescence (voir texte).

Afin de simplifier la résolution du système, deux approximations sont habituellement effectuées. Tout d'abord, la variation de la concentration d'électrons libres est supposée négligeable devant celle d'électrons piégés :

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \frac{dn_t}{dt} \right| \quad (1.50)$$

Kelly et al. notent que l'approximation 1.50 est fautive aux premiers instants du dépiégeage puisqu'alors $n_c(0) = 0$ et donc [44] :

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| = - \left| \frac{dn_t}{dt} \right|$$

Néanmoins, dès que le dépiégeage des électrons est amorcé¹² cette remarque n'a plus lieu d'être. Plus précisément, l'hypothèse 1.50 revient à supposer que le temps de vie de l'électron dans la bande de conduction est faible devant la cinétique de dépiégeage, supposition dénommée *quasi-équilibre*. L'approximation est considérée valide si le temps

12. Ce qui constitue le moment qui nous intéresse.

de vie de l'électron dans la bande de conduction est inférieur au temps correspondant à la résolution temporelle de l'expérience de TL, soit environ 1s [38]. Le temps de vie de l'électron dans la BC, τ_c , est inversement proportionnel à la concentration de centres de piégeage [40] :

$$\tau_c \propto \frac{1}{\langle v \rangle (\sigma_t(N_t - n_t) + \sigma_c N_\oplus)} \quad (1.51)$$

L'hypothèse 1.50 sera donc valide pour des composés fortement fautés (concentration en centres de piégeage supérieure à 10^{-15} cm^{-3} selon Basun et al. [45]). A l'aide de l'approximation 1.50, le terme n_c peut désormais s'exprimer par $n_c = pn_t/(\beta_n N_\oplus + \beta_t(N_t - n_t))$. En remplaçant la nouvelle valeur de n_c dans les équations 1.48c et 1.48d, le système d'équations 1.48 s'écrit alors :

$$\frac{dn_t}{dT} = \frac{1}{q} \frac{pn_t \beta_b N_\oplus}{\beta_b N_\oplus + \beta_t(N_t - n_t)} \quad (1.52a)$$

$$\frac{dN_b}{dT} = \frac{1}{q} \frac{pn_t \beta_b N_\oplus}{\beta_b N_\oplus + \beta_t(N_t - n_t)} + N_b \gamma_{ba} \quad (1.52b)$$

Ce système d'équations est généralement résolu en effectuant une seconde approximation : la concentration d'électrons de la bande de conduction est négligée vis-à-vis de la concentration d'électrons piégés, à savoir :

$$n_c \ll n_t \quad (1.53)$$

Cette hypothèse est particulièrement discutable lorsque le nombre d'électrons piégés avoisine 0 à la fin de l'étape de relaxation. Afin de savoir dans quelles conditions cette seconde approximation est valide, Kelly et al. ont proposé le critère de vérification suivant [44] :

$$\frac{N_c}{N_t} \leq C_{QE} \quad (1.54)$$

où C est une constante qui définit la précision de l'approximation. Les résultats de Kelly et Laubitz montrent ainsi que pour un critère de précision C_{QE} égal à :

- 10, la position du pic de TL est inchangée \Rightarrow l'hypothèse 1.53 donne un résultat de haute précision,
- 10^4 , la position du pic de TL est approchée d'environ 1% \Rightarrow l'hypothèse 1.53 donne un résultat de précision moyenne et,
- 10^7 , la position du pic de TL est significativement altérée \Rightarrow l'hypothèse 1.53 donne un résultat de faible précision.

L'origine physique de ce critère de précision est la suivante. Kelly *et al.* remarquent que

l'apport d'énergie thermique constant lors de l'acquisition de TL laisse supposer que le taux total d'électrons qui sont dépiégés est supérieur au taux total d'électrons qui seront repiégés [44]. Cette supposition implique que la variation de la concentration d'électrons piégés (équation 1.48d) est toujours négative : $dn_t/dt = -pn_t + n_c\beta_t(N_t - n_t) < 0$. De plus, à la partie haute température du pic de TL (fin du dépiégeage), ces auteurs supposent que : $p \approx \beta_t N_c$ ¹³ et $N_t \gg n_t$. Dès lors, nous pouvons écrire :

$$\frac{n_c}{n_t} \leq \frac{N_c}{N_t} \quad (1.55)$$

Par conséquent, à mesure que la constante C_{QE} diminue, la concentration d'électrons circulant dans la BC, n_c , aura de plus en plus de chance d'être négligeable devant le nombre d'électrons piégés. Finalement, l'hypothèse 1.53 sera valide si la concentration d'états de la BC est négligeable devant la concentration de pièges. Cette seconde approximation sera donc, comme pour l'hypothèse de quasi-équilibre, valide dans le cas de matériaux fortement defectueux.

Or, il apparaît raisonnable que la concentration de pièges dans les matériaux phosphorescents soit importante puisque ces matériaux sont d'une part, des matériaux pulvérulents dont la synthèse ne comprend pas d'étapes de purifications particulières [40], et d'autre part, leur intense phosphorescence nécessite une densité élevée de pièges. En conclusion, les approximations 1.50 et 1.53 semblent valables dans les composés phosphorescents.

L'hypothèse 1.53 conduit alors à un équilibre d'électroneutralité $n_t \approx N_\oplus$ qui permet d'éliminer le terme N_\oplus du système. Ce dernier peut désormais être résolu analytiquement dans deux cas particuliers. En premier lieu, Randall *et* Wilkins ont considéré le cas d'une probabilité de repiégeage négligeable devant la probabilité de capture par les CL, en postulant $R = \beta_t/\beta_b = 0$ (figure 1.10a) [46]. Le système se réduit alors à une équation du premier ordre dont les solutions analytiques sont :¹⁴

$$I(T) = fN_t s e^{\left(-\frac{E_{tc}}{k_B T}\right)} \exp \left[-\frac{s}{q} \int_{T_0}^T e^{\left(-\frac{E_{tc}}{k_B T_1}\right)} dT_1 \right] \quad (1.56a)$$

$$I(t) \propto -\frac{dn}{dt} = I_0 e^{-pt} = fN_t p e^{-pt} \quad (1.56b)$$

pour les intensités de TL (1.56a) et de déclin d'émission isothermale (1.56b), respectivement. Dans ce cas, la cinétique du processus de TL est dite du premier ordre.

13. Le terme d'Arrhenius dans p va tendre vers 1 dès lors que la température est supérieure à celle du pic de TL

14. Les indices 0 correspondent aux valeurs à la fin de l'étape d'excitation.

Le second cas, analytiquement résoluble, a été établi par Garlick *et* Gibson en postulant $R = 1$. Dans ce cas, la probabilité de repiégeage n'est plus négligeable, comme schématisée en figure 1.10b. La cinétique du processus est alors dite du second ordre et les solutions de l'intensité de TL et de déclin d'émission sont :

$$I(T) = (fN_t)^2 se^{\left(-\frac{E_{tc}}{k_B T}\right)} \left[1 + \frac{sf}{qR} \int_{T_0}^T e^{-\left(\frac{E_{tc}}{k_B T_1}\right)} dT_1 \right]^{-2} \quad (1.57a)$$

$$I(t) \propto -\frac{dn}{dt} = I_0 \left(1 + \frac{pn_{t0}}{N_t} t \right)^{-2} = pf^2 N_t (1 + pft)^{-2} \quad (1.57b)$$

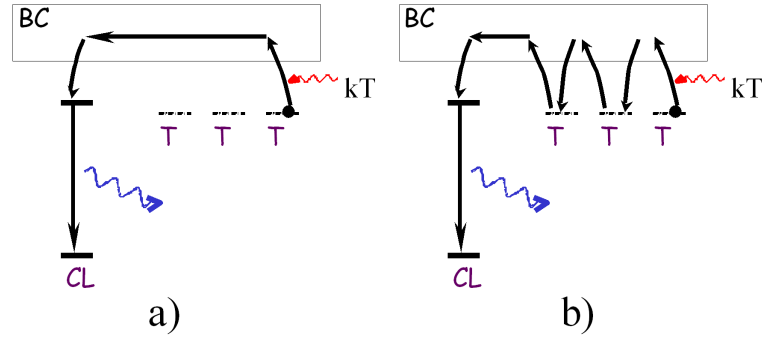


FIGURE 1.10 – Schématisation de l'étape de relaxation de TL dans le cas a) d'une cinétique du premier ordre et b) du second ordre.

Les signaux de thermoluminescence du premier et second ordre portés en figure 1.11 ont été simulés à l'aide du logiciel Maple 9.5 (Waterloo Maple Inc.). Le pic de TL de cinétique du premier ordre se caractérise par une chute rapide de l'intensité au-delà du maximum. De plus, la forme et la position du pic restent inchangées lorsque le taux de remplissage initial du piège varie. En revanche, les pics de TL de cinétique du second ordre présentent une plus grande largeur à mi-hauteur qu'un pic du premier ordre : la prise en compte du repiégeage a pour effet de retarder la capture sur un CL ionisé. Il est donc nécessaire d'apporter plus d'énergie thermique pour dépeupler l'ensemble des pièges. Pour la même raison, les pics de cinétique du second ordre se décalent vers les hautes températures et s'élargissent à mesure que la fraction initiale de pièges libres augmentent (f diminue). Cette différence de forme des pics de TL a été exploitée pour caractériser la cinétique des pics observés expérimentalement. Le facteur de forme $\mu_g = (T_2 - T_m)/(T_2 - T_1)$ est ainsi défini par les températures du maximum du pic T_m et par les températures T_1 et T_2 régissant la largeur à mi-hauteur du pic [47]. Le facteur de forme μ_g est égal à 0,42 et 0,52 pour, respectivement, une cinétique du premier et

second ordre ([48]). L'ensemble des autres valeurs de R donneront des cinétiques d'ordre général dont le facteur de forme du pic de TL sera compris entre 0,42 et 0,52.

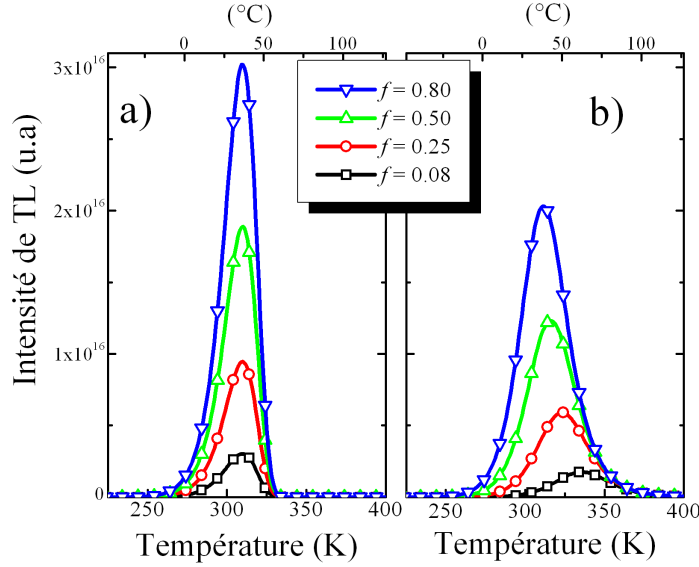


FIGURE 1.11 – Simulation d'un signal de TL, de cinétique a) du premier ordre avec $R = 0$ et, b) du second ordre avec $R = 1$ (droite) pour différents taux de remplissage des pièges f . Modèle : GA - Paramètres employés : $E_{tc} = 0.80$ eV, $s = 10^{12}$ s $^{-1}$, $N_t = 10^{18}$ Å $^{-3}$, $q = 1$ K.s $^{-1}$.

Le traitement des courbes de TL, via la résolution du système analytique précédemment décrit, est l'approche la plus rigoureuse qui soit et nous la noterons GA (pour *General Approach*). Toutefois, le système d'équations différentielles est difficilement employable pour des affinements et les cas limites du premier et second ordre correspondent rarement aux pics observés. C'est pourquoi une approche dite de la cinétique d'ordre général GOK (pour *General Order of Kinetic*) a été développée par May *et* Partridge [49]. Dans ce cas, le signal de TL est affiné à l'aide d'une expression générale du taux total de dépiégeage [50] :

$$I(t) \propto -\frac{dn_t}{dt} = n_t^b s' e^{\left(-\frac{E_{tc}}{k_B T}\right)} \quad (1.58)$$

où s' est un facteur préexponentiel et b est l'ordre général de la cinétique. L'intégration

de l'expression précédente donne l'expression du pic de TL du modèle GOK :

$$I(T) = s' n_{t_0}^{(b-1)} n_{t_0} e^{-\frac{E_{tc}}{k_B T}} \left(1 + \frac{(b-1) s' n_{t_0}^{(b-1)}}{q} \int_{T_0}^T e^{-\frac{E_{tc}}{k_B T_1}} dT_1 \right)^{-\frac{b}{b-1}} \quad (1.58a)$$

Pour une valeur de $b = 1$ et $s' = s$, l'expression 1.58a est similaire à l'équation 1.56a relative à une cinétique du premier ordre tandis que pour une valeur de $b = 2$ et $s' = s n_t / N_t R$, l'expression 1.58a est équivalente à une cinétique du second ordre pur 1.57a. Si ce modèle est très largement employé pour les affinements, il ne possède cependant aucun sens physique pour toutes les valeurs de b différentes de 1 et 2.

Alternativement au modèle GOK, l'approche générale peut également être étoffée. En effet, le modèle GA n'est pas toujours susceptible de simuler les courbes observées expérimentalement, des artifices de calcul peuvent être introduits pour remédier à certaines lacunes. Ainsi, un piège **M**, *a priori* fictif, dit thermiquement déconnecté est introduit dans le système (modèle TDDT pour *Thermally Disconnected Deep Trap*). Ce piège est défini suffisamment profond pour ne jamais apparaître lors de l'acquisition des données (figure 1.12). Par conséquent, le piège **M** est totalement peuplé lors des premières illuminations et la concentration de pièges **M** occupés n_m est constante lors de toutes les acquisitions qui suivent. L'électroneutralité du système devient désormais :

$$n_c + n_t + n_m = N_{\oplus} \quad (1.59)$$

dans laquelle la concentration n_c peut être négligée en accord avec l'hypothèse 1.53. Dans ce cadre, l'augmentation de la concentration de pièges thermiquement déconnectés $N_m (= n_m)$ conduit à une concentration de CL ionisés très supérieure à la concentration d'électrons piégés, soit : $N_{\oplus} \gg N_t$. Par conséquent, une concentration élevée de pièges **M** induira une augmentation du taux d'électrons capturés par le CL ionisé ($\beta_b N_{\oplus}$) vis-à-vis du taux d'électrons repiégés ($\beta_b (N_t - n_t)$). De manière similaire à l'hypothèse de Randall *et* Wilkins, l'introduction du piège **M** conduira à un processus de thermoluminescence qui tendra vers une cinétique du premier ordre.

Enfin, les paramètres du piège, principalement sa profondeur E_{tc} , peuvent également être déterminés à partir de méthodes expérimentales [39, 51]. A titre d'exemple, la méthode de la montée initiale (*Initial Rising Method*) analyse la partie basse température du pic de TL. Dans cette zone, la croissance de l'intensité de TL est exponentielle, quelle que soit la cinétique du pic, ce qui permet une évaluation de la profondeur du piège [8].

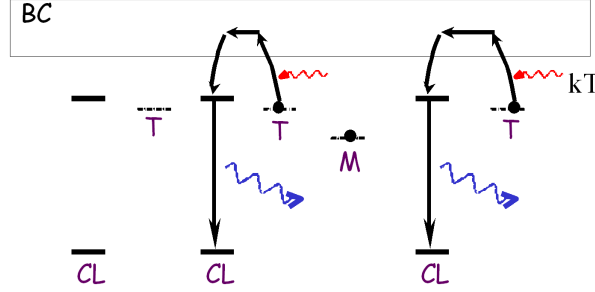


FIGURE 1.12 – Schématisation du modèle de thermoluminescence TDDT. La présence de pièges thermiquement déconnectés **M** accroît le nombre de centres luminescents (CL) ionisés.

1.3.2 Modèle de thermoluminescence à un centre luminescent et deux pièges

Les matériaux phosphorescents présentent généralement plusieurs pics de thermoluminescence ou bien de larges bandes de TL qui masquent plusieurs pics [52, 53]. Chacun de ces pics correspond à un piège différent ce qui souligne le très grand nombre de défauts au sein de ces composés. D'un point de vue du mécanisme de TL, chacun de ces pièges est dépeuplé lors de l'acquisition de TL. Par conséquent, l'approche TDDT est dans ce cas invalide.

Considérons deux pièges **T**₁ et **T**₂ de profondeurs $E_{tc1} = 0,80\text{eV}$ et $E_{tc2} = 1,00\text{eV}$ ainsi qu'un centre luminescent **Eu**. Dans le cadre d'une capture par émission multiphonons, les sections efficaces de capture des centres de piégeage sont censées diminuer à mesure que la profondeur du piège augmente suivant l'équation 1.42.¹⁵ L'objectif ici n'est pas d'effectuer une étude exhaustive mais simplement de mettre en exergue le rôle de la multiplicité des pièges sur les spectres de TL. Dans un souci de simplification, les sections efficaces de capture des deux pièges sont ainsi choisies identiques $\sigma_{t1} = \sigma_{t2}$ et la section efficace de capture du centre luminescent σ_b est choisie du même ordre de grandeur telle que $\sigma_{t1} = \sigma_{t2} = 2\sigma_b$.¹⁶ D'autre part, la dépendance en température n'est pas prise en compte.

Un piège et un centre luminescent.

Avant d'analyser le rôle de l'interconnexion des pièges, séparons tout d'abord chaque

¹⁵. A facteur de Huang-Rhys S_0 identique.

¹⁶. Le facteur 2 est ici introduit seulement pour diminuer le temps de calcul (par au minimum 100) puisque le choix simple $\sigma_{t1} = \sigma_{t2} = \sigma_b$ est une solution singulière du système d'équation différentielle.

piège en les plaçant dans deux composés distincts notés : $(\mathbf{Eu}, \mathbf{T}_1)$ et $(\mathbf{Eu}, \mathbf{T}_2)$ (figure 1.13). Au sein d'un système à un piège et un CL, la valeur élevée de la section efficace de capture des pièges, suivant $\sigma_{ti} = 2\sigma_b$ ($i = 1$ ou 2), implique un taux de repiégeage des électrons non négligeable. En accord avec le cas limite de Garlick *et* Gibson, les pics ainsi simulés (selon l'approche GA - non montrés ici) suivent une cinétique d'ordre proche de 2 (et sont de forme similaire aux pics de la figure 1.11b). En effet, les facteurs de forme $\mu_g(GA)$ de chaque pic sont égaux à 0,52 quel que soit le taux de remplissage initial des pièges (tableau 1.1).

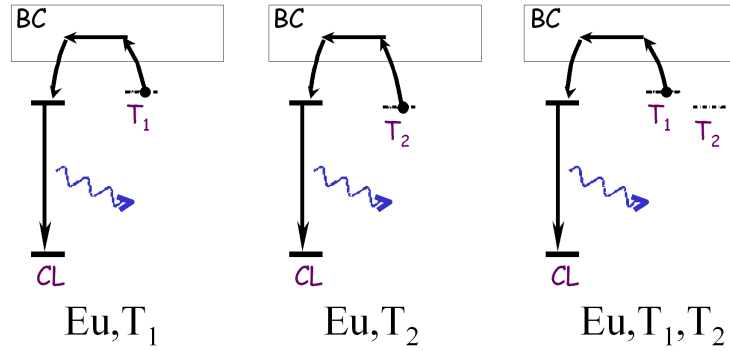


FIGURE 1.13 – Schématisation de la structure de bande des trois composés $(\mathbf{Eu}, \mathbf{T}_1)$, $(\mathbf{Eu}, \mathbf{T}_2)$ et $(\mathbf{Eu}, \mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2)$.

Deux pièges et un centre luminescent - Description du système.

Les deux défauts pièges \mathbf{T}_1 et \mathbf{T}_2 ainsi que le centre luminescent \mathbf{Eu} sont désormais conjointement introduits dans un même composé noté $(\mathbf{Eu}, \mathbf{T}_1, \mathbf{T}_2)$ (figure 1.13). Le piège de faible profondeur \mathbf{T}_1 est le premier à se dépeupler lors de la montée en température. Les électrons libérés possèdent toujours les possibilités d'être repiégés par un piège \mathbf{T}_1 inoccupé ou d'être capturés par un CL ionisé. Cependant, il existe maintenant une troisième possibilité : la capture des électrons par le piège \mathbf{T}_2 . Si le piège \mathbf{T}_2 est suffisamment profond vis-à-vis de \mathbf{T}_1 , les électrons capturés ne quitteront pas \mathbf{T}_2 durant le dépeuplement progressif de \mathbf{T}_1 .¹⁷ Par la suite, les électrons peuplant \mathbf{T}_2 sont, à leur tour, dépiégés quand la température croît. Finalement, à l'inverse du modèle TDDT, il existe ici une possibilité de *transferts*, via la BC, des électrons du piège \mathbf{T}_1 vers les pièges \mathbf{T}_2 . Nous nommerons ainsi cette approche TCT (pour *Thermally Connected Traps*).

17. Du point de vue de la terminologie, nous emploierons le terme "piégeage" si la capture de l'électron est suivie d'une probabilité non nulle de dépiégeage (à l'instant considéré), et le terme "capture" si cette probabilité est nulle.

Si la possibilité de *transferts* d'électrons, d'un piège vers un second piège plus profond, est décrite depuis longtemps dans la littérature (exemple de ZnS:Cu,Co [54]), ce type de système n'a été exploré de manière analytique que relativement récemment [55]. Nous reprenons ici cette description analytique pour l'appliquer au cas du composé (**Eu**, **T**₁, **T**₂). Tout d'abord, la première approximation de quasi-équilibre est généralisée selon l'expression :

$$\left| \frac{dn_c}{dt} \right| \ll \left| \sum_i \frac{dn_{ti}}{dt} \right|$$

Le système d'équations régissant le modèle TCT est alors :

$$\frac{dN_b}{dt} = \frac{\beta_c N_{\oplus} (p_1 n_{t1} + p_2 n_{t2})}{\beta_c N_{\oplus} + \beta_{t1} (N_{t1} - n_{t1}) + \beta_{t2} (N_{t2} - n_{t2})} \quad (1.60a)$$

$$\frac{dn_{t1}}{dt} = \frac{-p_1 n_{t1} (\beta_c N_{\oplus} + \beta_{t2} (N_{t2} - n_{t2})) + p_2 n_{t2} \beta_{t1} (N_{t1} - n_{t1})}{\beta_c N_{\oplus} + \beta_{t1} (N_{t1} - n_{t1}) + \beta_{t2} (N_{t2} - n_{t2})} \quad (1.60b)$$

$$\frac{dn_{t2}}{dt} = \frac{-p_2 n_{t2} (\beta_c N_{\oplus} + \beta_{t1} (N_{t1} - n_{t1})) + p_1 n_{t1} \beta_{t2} (N_{t2} - n_{t2})}{\beta_c N_{\oplus} + \beta_{t1} (N_{t1} - n_{t1}) + \beta_{t2} (N_{t2} - n_{t2})} \quad (1.60c)$$

La seconde approximation du quasi-équilibre est également généralisée ($n_c \ll \sum_i n_{ti}$), ce qui permet d'exclure N_{\oplus} du système d'équations. Les solutions numériques du système d'équations différentielles non linéaires ainsi simplifié ont été obtenues à l'aide de la méthode Runge-Kutta du logiciel Maple. Le signal de TL du système (**Eu**, **T**₁, **T**₂) est représenté en figure 1.14, pour différents taux de remplissage initial. Ce dernier est toujours choisi égal entre les deux pièges ($f_1 = f_2$), afin de mettre en valeur l'influence de l'interconnexion des pièges.

Deux pièges et un centre luminescent - Résultats.

Les thermogrammes sont composés de deux pics de TL, le premier à basse température (centré à ≈ 310 K) provenant du dépeuplement du piège **T**₁, et le second à plus haute température (centré entre 380 et 420 K) causé par le dépeuplement de **T**₂. Après intégration de l'intensité de chaque pic, le rapport des intensités du premier pic sur le second pic, I_{T1}/I_{T2} , est inférieur à 1 (compris entre 0,4 et 0,70) pour les taux de remplissage initiaux considérés ($f_1 = f_2 = 0,08$ à $0,80$). Malgré des taux de remplissages initiaux des deux pièges identiques, l'intensité émise par le second pic est donc toujours plus élevée que celle du premier pic. Ce phénomène est causé par le *transfert* des électrons dépiégés de **T**₁ vers le piège **T**₂.

Plus précisément, l'intensité émise par le second pic augmente à mesure que le taux de remplissage initial diminue. En effet, lorsque le taux initial de remplissage est faible, le nombre de pièges **T**₂ libres est, quant à lui, élevé. Par conséquent, une plus

grande proportion d'électrons libérés de \mathbf{T}_1 seront capturés par \mathbf{T}_2 , conduisant à une augmentation de l'intensité du second pic (et inversement une diminution de l'intensité du premier pic). Par conséquent, les intensités observées ne sont pas le reflet de l'état *initial* des pièges, c'est à dire juste après arrêt de l'illumination, mais sont des intensités *apparentes* induites par l'interconnexion des pièges [55].

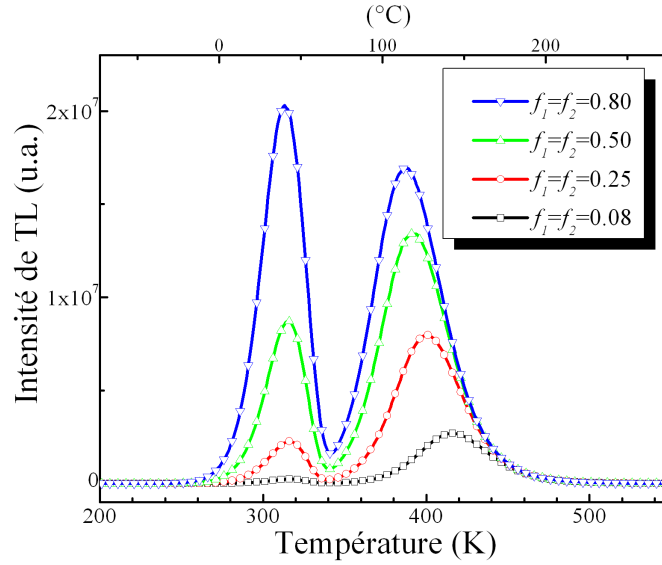


FIGURE 1.14 – Simulation du signal de TL d'un système à deux pièges et un centre luminescent pour différents taux de remplissage des pièges f . Modèle : TCT - Paramètres employés : $E_{tc1} = 0,80$ eV, $E_{tc2} = 1,00$ eV, $s_1 = s_2 = 10^{12}$ s⁻¹, $\beta_{t1} = \beta_{t2} = 2\beta_b = 2.10^{14}$ Å³.s⁻¹, $N_{t1} = N_{t2} = 10^9$ Å⁻³, $q = 1$ K.s⁻¹.

En particulier, Basun *et al.* ont constaté que le rapport des aires entre le premier et le second pic I_{T1}/I_{T2} était équivalent au taux de remplissage initial $f_1(=f_2)$ [56]. Cette équivalence n'est pas un hasard et nous avons entrepris d'effectuer un calcul plus précis de ce rapport. Le principe de ce calcul est illustré en figure 1.15. A la température T_i de fin d'illumination, la concentration d'électrons piégés sur \mathbf{T}_1 est égale à $f_1 N_{t1}$. Plaçons nous, désormais, à la température T_f de fin du pic basse température. A cette température, les électrons initialement piégés sur \mathbf{T}_1 ont tous été libérés et ont été :

1. soit capturés par \mathbf{T}_2 (avec un taux proportionnel à $\beta_{t2}(N_{t2} - n_{t2})$),
2. soit capturés par le CL (avec un taux proportionnel à $\beta_b N_{\oplus}(0)$ où $N_{\oplus}(0)$ est la quantité de CL ionisés à la fin de l'étape d'excitation).

Nous pouvons donc approcher la probabilité¹⁸ P qu'un électron libéré de \mathbf{T}_1 soit capturé

18. C'est ici une probabilité dans le sens statistique, donc adimensionnelle.

par \mathbf{T}_2 par :

$$P = \frac{\beta_{t2}(N_{t2} - n_{t2})}{\beta_b N_{\oplus}(0) + \beta_{t2}(N_{t2} - n_{t2})} \quad (1.61)$$

Les intensités des pics de TL sont alors égales à :

$$I_{T1} = (1 - P)f_1 N_{t1} \quad (1.62a)$$

$$I_{T2} = f_2 N_{t2} + P f_1 N_{t1} \quad (1.62b)$$

et le ratio des aires devient :

$$\boxed{\frac{I_{T1}}{I_{T2}} = \frac{N_{t1}}{N_{t2}} \frac{f_1}{f_2(1 - R_2) + R_2}} \quad (1.63)$$

où $R_2 = \beta_{t2}/\beta_b$. L'observation de Basun *et al.* correspond au cas particulier $R_2 = 1$ employé pour leurs simulations. A titre d'exemple, le ratio mesuré sur la courbe avec $f_1 = f_2 = 0,08$ de la figure 1.14, égal à 0,0437, est en bon accord avec le ratio calculé via l'équation 1.63, égal à 0,0417. L'écart provient du léger recouvrement des deux pics qui empêche de mesurer précisément l'aire de chaque pic.¹⁹ Plus généralement, l'expression 1.63 sera limitée aux cas où les pics se recouvrent peu, puisque dans le cas contraire la probabilité de capture par le piège \mathbf{T}_2 sera inférieure à $\beta_{t2}(N_{t2} - n_{t2})$.

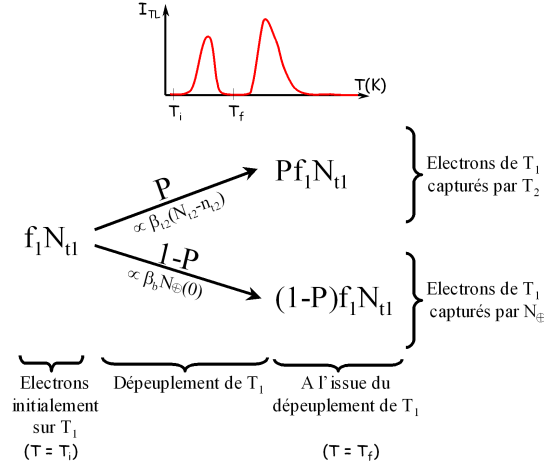


FIGURE 1.15 – Schéma statistique de la répartition des électrons provenant du piège \mathbf{T}_1 après son dépeuplement complet.

19. A fortiori, l'accord est encore moins bon pour les taux de remplissages initiaux f_i plus élevés puisque le recouvrement est supérieur.

La seconde conséquence importante de l'interconnexion des pièges est la modification de la forme des pics. Le premier pic est étroit et la position de son maximum est quasi-inchangée avec f (tableau 1.1). Ce comportement correspond à une cinétique du premier ordre ce qui est en opposition apparente avec les valeurs similaires des sections efficaces de capture de \mathbf{T}_1 et du CL ($\sigma_{t1} = 2\sigma_b$). Plus précisément, le facteur de forme $\mu_g(TCT)$ du pic basse température, égal à 0,46 pour $f_1 = f_2 = 0,08$, correspond à une cinétique du premier ordre mais tend à se rapprocher de la valeur de $\mu_g(GA)$ lorsque le taux de remplissage initial croît : $\mu_g(TCT) = 0,48$ et $\mu_g(GA) = 0,52$ pour $f_1 = f_2 = 0,80$. Au contraire, le second pic est plus large et son maximum croît au fur et à mesure que f diminue. Le second pic possède ainsi un comportement relatif à une cinétique du second ordre. Le facteur de forme $\mu_g(TCT)$ du pic haute température est, quant à lui, identique (0,52) quel que soit le taux initial de remplissage des pièges (tableau 1.1).

Analysons ces résultats. La forme du pic basse température a été modifiée vis-à-vis de la forme obtenue via le modèle GA ($\mu_g(TCT) \neq \mu_g(GA)$). En effet, *tout au long du dépeuplement de \mathbf{T}_1* , l'électroneutralité est égale à $n_{t1} + n_{t2} = N_{\oplus}$ où n_{t2} est quasi-constant. Cet équilibre est en tout point similaire à l'électroneutralité du modèle TDDT (Equation 1.59). Par conséquent, l'effet de la capture par le piège profond \mathbf{T}_2 sur la forme du pic basse température est le même qu'un piège thermiquement déconnecté soit une augmentation du flux de capture par le CL vis-à-vis du flux de repiégeage par \mathbf{T}_1 . Cette diminution du taux de repiégeage se traduit par un abaissement du facteur de forme $\mu_g(TCT)$. En revanche, pour le second pic aucun phénomène de capture autre que sur le CL ne vient perturber l'étape de relaxation. Par conséquent, la forme du second pic est similaire dans les deux approches TCT et GA ($\mu_g(TCT) = \mu_g(GA)$).

f	\mathbf{T}_1				\mathbf{T}_2			
	$\mu_g(GA)$	$\mu_g(TCT)$	T_m	Largeur	$\mu_g(GA)$	$\mu_g(TCT)$	T_m	Largeur
0.08	0.52	0.46	316	26	0.52	0.52	416	50
0.25	0.52	0.44	316	27	0.52	0.52	400	48
0.50	0.52	0.45	315	29	0.52	0.52	392	48
0.80	0.52	0.48	313	31	0.52	0.52	388	50

TABLE 1.1 – Résultats des simulations de TL via l'approche TCT (voir texte et figure 1.14).

Au niveau de l'analyse des résultats expérimentaux, nous avons répertorié trois méthodes d'affinement de thermogrammes de TL composés de plusieurs pics. La première s'appuie sur le modèle GOK, la plus évoluée étant la méthode de Rasheedy [57]. Toutefois, ce modèle manque toujours de sens physique, malgré quelques travaux empiriques

qui relie l'ordre général de la cinétique b au R du modèle GA [58]. Plus récemment, une méthode de décomposition, basée sur le modèle TDDT, a été élaborée [59, 60]. Chaque pic est simulé via le modèle TDDT par l'affinement des paramètres s , E_{tc} , R , f et N_m . L'interconnexion des pièges n'est pas prise en compte dans l'affinement et, par conséquent, les paramètres obtenus sont des valeurs "apparentes". La liaison entre paramètres apparents et réels (ou intrinsèques) n'y est pas indiquée. En ce sens, l'expression 1.63 proposée dans ce mémoire, qui relie les intensités apparentes aux véritables taux de remplissages initiaux, est un premier pas. La méthode la plus aboutie est probablement celle de Sakurai *et al.* qui affine le thermogramme directement via le système analytique TCT [61, 62]. Toutefois, pour cette dernière méthode, le remplissage initial des pièges est supposé complet, ce qui peut être discutable dans le cas des matériaux fortement fautés que sont les composés phosphorescents.

Enfin, il est rare que les matériaux phosphorescents ne soient composés que d'un seul centre luminescent. Kivits a ainsi étudié analytiquement un système à un piège et deux CL [63, 64]. Les émissions des deux activateurs sont supposées être positionnées à des longueurs d'onde suffisamment différentes pour les distinguer sans ambiguïté. Dans le cas où les sections efficaces de capture des deux CL ionisés sont significativement différentes, les flux de capture sur chacun d'entre eux ne seront pas identiques. *Il en résulte des pics de TL positionnés à différentes températures selon la longueur d'onde mesurée.* Plus spécifiquement, le pic de TL correspondant à l'émission du CL possédant la plus grande section efficace de capture se situera à la plus basse température. Inversement, le pic de TL de l'émission du second CL, de section efficace de capture plus faible, sera positionné à une température supérieure.

Nous avons traité dans cette partie du rôle de l'interconnexion des pièges lors de mesures de thermoluminescence. Si ce type d'expériences est d'une extrême richesse pour l'étude de matériaux phosphorescents leur mise en place et leur analyse ne sont pas triviales. Les mesures de déclins d'émission isothermes sont une autre méthode de caractérisation, simple à mettre en œuvre, des composés à luminescence persistante. Les résultats de ces mesures sont ainsi très régulièrement reportés dans la littérature. Toutefois, il n'existe pas, à notre connaissance, d'analyse théorique des mesures de déclins d'émission isothermes dans un modèle de pièges thermiquement connectés. Une contribution succincte dans ce domaine est ainsi présentée dans la partie qui suit.

1.3.3 Déclin d'émission isotherme et modèle à deux pièges

Au sein de nombreux matériaux phosphorescents, tels que les phases SrSiO_3 , SrAl_2O_4 et BaAl_2O_4 dopés avec Eu^{2+} , le déclin d'émission à température ambiante a été décom-

posé en de multiples fonctions exponentielles décroissantes du type $I_0 e^{-\frac{t}{\tau}}$ [4, 5, 65–67]. En l’absence de modèle théorique sur les mesures de déclin d’émission isothermes (DEI) de matériaux multi pièges, aucun paramètre physique (tel que la profondeur des pièges) n’est généralement reporté et seul un classement en fonction du temps d’émission des matériaux est donné.

En effet, la décomposition en fonctions exponentielles peut avoir deux origines. Dans un premier cas, la multiplicité des fonctions exponentielles sert à affiner un unique déclin hyperbolique (ou assimilé) en référence à un dépeuplement suivant une cinétique du second ordre (voir équation 1.57b). Dès lors, l’affinement est purement numérique et ne possède pas de sens physique. Dans un second cas, chaque fonction employée pour l’affinement correspond au dépeuplement d’un piège. Ce cas nécessite que le dépeuplement des pièges considérés (à la température de mesure du DEI) suive une cinétique du premier ordre ou proche.²⁰ Dans ce cas, l’affinement reflète une réalité physique dont nous pouvons extraire des informations. C’est ce dernier cas que nous allons mettre à profit.

En effet, les simulations précédemment réalisées des thermogrammes théoriques via le modèle TCT, ont mis en relief que les pièges de faibles profondeurs présentaient des cinétiques de dépeuplement proche du premier ordre. Les DEI correspondant à ces pics de TL devraient par conséquent suivre une loi exponentielle (voir équation 1.56b). Dans ce cas, un affinement à l’aide d’une fonction exponentielle (de plusieurs fonctions s’il y a plusieurs pièges de faibles profondeurs) reflète une réalité physique. Il apparaît alors possible de déterminer les paramètres physiques du (ou des) piège(s). Nous allons étudier ici, de quelle manière la profondeur du piège peut être évaluée via les mesures des DEI dans un matériau multi pièges. Pour ce faire, nous avons adopté la stratégie suivante :

- Le déclin d’émission isotherme est généré à l’aide du système d’équations du modèle TCT (1.60).
- Le DEI ainsi simulé est affiné à l’aide d’une fonction exponentielle. Le résultat permet d’estimer la profondeur du piège.
- Le pic de TL du premier ordre, de la profondeur estimée, est simulé et comparé au thermogramme théorique. La concordance des deux nous permet de vérifier la validité de la profondeur du piège estimé.

Etape 1 : Simulation des déclin d’émission.

Le système à deux pièges (\mathbf{Eu} , \mathbf{T}_1 , \mathbf{T}_2) employé auparavant est de nouveau utilisé.

20. La *cinétique du dépeuplement* est un abus de langage de l’auteur. La terminologie adéquate, mais plus lourde, serait la cinétique du dépeuplement du piège/recombinaison sur le CL suit le premier ordre.

La température de mesure du déclin est fixée à 293 K. A cette température, l'émission provient essentiellement du dépeuplement du piège \mathbf{T}_1 .

Le DEI est simulé pour deux taux de remplissage des pièges différents : $f_1 = f_2 = 0,08$ (figure 1.16a) et $f_1 = f_2 = 0,80$ (figure 1.16b). Pour un taux de remplissage initial de 0,08, le DEI est quasi-linéaire en échelle logarithmique. Il suit donc la loi exponentielle décroissante attendue pour une cinétique du premier ordre. En revanche, pour le taux de remplissage de 0,80, le DEI dévie fortement d'une loi exponentielle. Ces résultats sont en accord avec la simulation préalable des pics de TL dans le modèle TCT : à mesure que le taux de remplissage initial des pièges augmente,²¹ la cinétique du dépeuplement du piège \mathbf{T}_1 s'éloigne du premier ordre (facteur de forme s'éloigne de 0,42 en tableau 1.1).²²

Etape 2 : Affinement des déclins d'émission simulés.

Dans un second temps, les courbes simulées des DEI sont affinées à l'aide d'une fonction exponentielle décroissante (ligne continue en figure 1.16a et b) :

$$I(t) = I_0 e^{-\frac{t}{\tau}} \quad (1.64)$$

L'affinement du DEI pour les taux de remplissage des pièges $f_1 = f_2 = 0,08$ est très bon jusqu'à 500 s. En revanche, l'affinement du DEI pour $f_1 = f_2 = 0,80$ ne semble correct que dans les 100 premières secondes du déclin.

A partir des paramètres de l'affinement (I_0 et τ), la profondeur (E_{tc}) et l'occupation initiale (n_{t0}) du piège qui se dépeuple (en l'occurrence \mathbf{T}_1) peuvent être estimées via les expressions : $n_{t0} = I_0 \tau$ et $E_{tc} = k_B T \ln(\tau s)$ (issues des comparaisons des équations 1.56b et 1.64). A ce stade, l'évaluation des paramètres E_{tc} et n_{t0} à l'aide des résultats de l'affinement souffre de l'ignorance du facteur préexponentiel s . Ce dernier doit alors être estimé. Pour des valeurs de $s = 10^{12 \pm 1} \text{s}^{-1}$, les paramètres physiques du piège sont évalués à :

- $E_{tc} = 0,82 \pm 0,06 \text{eV}$, $n_{t0} = 6,5 \cdot 10^6 \text{\AA}^{-3}$ pour $f_1 = f_2 = 0,08$ et,
- $E_{tc} = 0,81 \pm 0,06 \text{eV}$, $n_{t0} = 6,0 \cdot 10^8 \text{\AA}^{-3}$ pour $f_1 = f_2 = 0,80$.

Pour les deux taux de remplissage initiaux des pièges, la profondeur de piège évaluée via l'affinement est en bon accord avec la valeur initiale, soit $E_{tc1} = 0,80 \text{eV}$. De plus, une erreur d'un ordre de grandeur sur le facteur préexponentiel induit une erreur de 0,06 eV sur la profondeur du piège. Analysons ces résultats.

21. En fait, il suffit de considérer le taux de d'occupation du piège \mathbf{T}_2 uniquement.

22. D'un point de vue expérimental, la diminution du temps d'exposition aux UV pourrait donc être un moyen de déterminer plus aisément le nombre de pièges via des mesures de déclins isothermes. L'auteur de ce mémoire n'a toutefois pas entrepris cette étude.

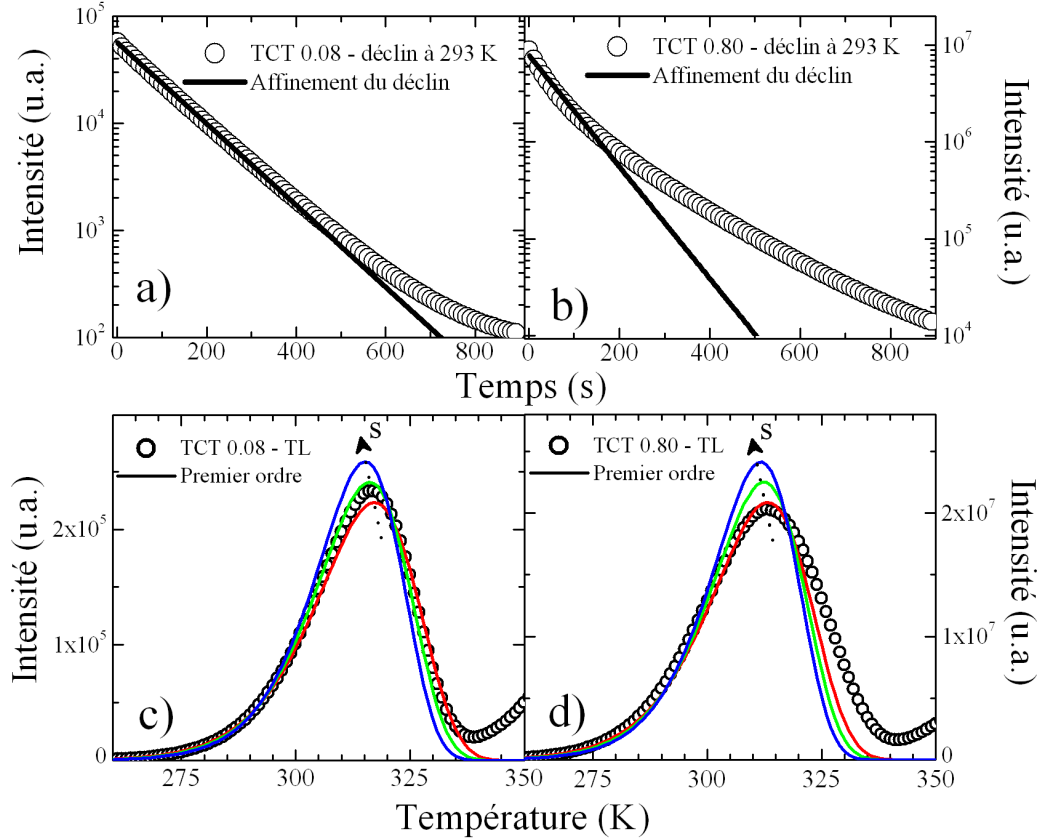


FIGURE 1.16 – Simulation (○) du déclin d'émission à 293 K d'un système à deux pièges et un centre luminescent pour un taux de remplissage initial des pièges de a) $f_1 = f_2 = 0,08$ et b) $f_1 = f_2 = 0,80$ (les paramètres employés sont ci-dessous). Les lignes solides correspondent à l'affinement avec un modèle de cinétique du premier ordre. Les paramètres issus de l'affinement sont ensuite utilisés pour générer les signaux de TL en c) $f_1 = f_2 = 0,08$ et d) $f_1 = f_2 = 0,80$ (lignes solides - rouge $s = 10^{11}\text{s}^{-1}$ - verte $s = 10^{12}\text{s}^{-1}$ - bleue $s = 10^{13}\text{s}^{-1}$). Ces pics sont comparés à ceux précédemment simulés à l'aide du modèle TCT (○) avec les paramètres suivants : $E_{tc1} = 0,80$ eV, $E_{tc2} = 1,00$ eV $s_1 = s_2 = 10^{12} \text{ s}^{-1}$, $\beta_{t1} = \beta_{t2} = 2\beta_c = 2.10^{14} \text{ Å}^3.\text{s}^{-1}$ $N_{t1} = N_{t2} = 10^9 \text{ Å}^{-3}$, $q = 1 \text{ K.s}^{-1}$).

Pour un taux de remplissage des pièges égal à 0,08, le bon accord entre la profondeur de piège évaluée et théorique pouvait être attendu. En effet, la loi d’affinement exponentielle correspond à une cinétique du premier ordre qui est en phase avec le faible facteur de forme du pic basse température ($\mu_g(TCT) = 0,46$), observé précédemment lors de la simulation des pics de TL (figure 1.14). En revanche, la plus faible qualité de l’affinement pour le taux de remplissage égal à 0,80, figure 1.16b, suggérait une loi d’affinement inappropriée. Néanmoins, l’accord de l’affinement sur le début du déclin (jusqu’à 100 s) semble suffisant pour permettre une évaluation correcte de la profondeur du piège. Nous présumons que ce bon accord est dû au choix de la température de simulation du DEI (293 K). Cette température se situe à la base du premier pic de TL simulé en figure 1.14 où, comme nous l’avons noté précédemment, le signal de luminescence est exponentiellement dépendant, et ce, quelle que soit la cinétique du pic.

Etape 3 : Simulation du thermogramme et concordance avec le thermogramme théorique.

Les erreurs d’évaluation de la profondeur du piège engendrées par cette méthode sont issues de la méconnaissance du facteur préexponentiel. Afin de limiter ces erreurs, il semble possible d’estimer le facteur préexponentiel via la concordance des résultats avec des mesures de TL.

Les profondeurs et populations initiales du piège évaluées, E_{tc} et n_{t0} , issues des affinements des DEI, sont désormais employées pour générer les pics de TL (lignes solides) qui sont illustrés en figure 1.16c pour $f1 = f2 = 0,08$ et 1.16d pour $f1 = f2 = 0,80$. Les trois pics simulés correspondent aux trois ordres de grandeur du facteur exponentiel ($s = 10^{12 \pm 1} \text{s}^{-1}$), utilisés pour estimer E_{tc} et n_{t0} . La loi de cinétique employée pour générer ces pics est l’expression du premier ordre de Randall et Wilkins (équation 1.56a). Il apparaît un décalage du maximum du pic vers les basses températures à mesure que le facteur s augmente.

Ces pics de TL, *générés via les résultats de l’affinement des DEI*, sont comparés au pic de TL théorique (cercles) simulés précédemment via l’approche TCT (figure 1.14). Dans le cas du taux de remplissage $f1 = f2 = 0,08$ (figure 1.16c), les pics générés avec les facteurs $s = 10^{11-12} \text{s}^{-1}$ sont en très bon accord avec le pic de TL théorique. Pour un taux de remplissage $f1 = f2 = 0,80$ (figure 1.16d), les pics générés avec le facteur $s = 10^{11} \text{s}^{-1}$ représentent le mieux le pic de TL théorique. Dans ce dernier cas, l’accord est moins bon entre simulation et théorie, de par une cinétique de dépeuplement du piège T_1 plus éloignée du premier ordre. Finalement, le facteur préexponentiel s théorique (10^{12}s^{-1}) peut être retrouvé, à un ordre de grandeur près, via la comparaison des pics de TL générés et théoriques (ce dernier étant le pic expérimental dans une mesure de

TL réelle). L'erreur d'un ordre de grandeur sur le facteur s induisant une erreur de 0,06 eV sur l'estimation de la profondeur du piège, la précision de cette méthode est donc évaluée à $\pm 0,03$ eV.

Une étude plus ample serait toutefois nécessaire pour approfondir la perspicacité de cette méthode. Notamment, il serait utile de considérer d'autres températures de déclin, une plus grande gamme de taux de remplissage initial des pièges, et de tester la méthode sur un plus grand nombre de pièges. Néanmoins, ces premiers résultats soulignent qu'une première évaluation sensée des profondeurs de pièges peut être réalisée via l'affinement des DEI dans le cas de matériaux phosphorescents/multipièges. Cette méthode sera employée dans le chapitre 7.

Chapitre 2

Mécanismes de phosphorescence

De nombreuses études ont été dédiées aux composés phosphorescents, en particulier aux aluminates, silicates, et aluminosilicates dopés avec Eu^{2+} . Cependant, aucun modèle universel ne s'impose pour en expliquer et prédire les propriétés de phosphorescence/thermoluminescence. Le rôle du co-dopage par une terre rare Ln^{3+} , qui permet d'accroître le temps et l'intensité de phosphorescence, est quant-à-lui toujours sujet à discussion. L'absence de modèle réside dans le manque de données physiques précises, et ce, même pour le produit le plus étudié $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ et ses dérivés co-dopés. Le constat est surprenant : de nombreuses études et peu de données exploitables.¹ Ce paradoxe possède plusieurs origines. D'une part, les matériaux les plus étudiés à ce jour sont ceux montrant les meilleures performances en phosphorescence ($\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Dy} \dots$) et sont loin d'être des composés "modèles" (plusieurs sites pour accueillir Eu^{2+} par exemple). De plus, dans ce souci de caractériser la "performance" du matériau, un travers classique est de n'étudier que le matériau co-dopé, sans étudier le matériau non dopé ou non co-dopé. Il est donc difficile de relever les paramètres pertinents qui permettraient de juger de l'influence du co-dopant dans ces conditions. D'autre part, les mécanismes mis en jeu sont eux-mêmes très complexes et sont tous imbriqués. Par exemple, l'étude d'un matériau phosphorescent nécessite, au préalable, la connaissance de son comportement en fluorescence (*i.e.* pendant l'excitation UV). Une étude rigoureuse des propriétés de fluorescence demande à elle seule un intérêt et un temps important. De surcroît, le mécanisme de phosphorescence/thermoluminescence met en jeu des processus distincts demandant des compétences dans divers champs scientifiques : le spectroscopiste s'intéressera à la fluorescence, le théoricien résoudra le système analytique des flux de porteurs de charge, le physicien des semi-conducteurs pourra apporter

1. Selon l'avis de l'auteur bien sûr.

son aide sur les mesures de conductivité, le spécialiste des centres colorés interviendra sur la nature et le comportement des pièges. . . Rares sont les laboratoires, collaborations, qui permettent de rassembler toutes ces compétences, ce qui explique la disparité des données, et leur non concordance. Si les grandeurs physiques utiles (nombre de piège, profondeurs des pièges, nombre de centres luminescents, comportement en température de la luminescence. . .) ne sont pas évaluées, les modèles "théoriques" ou "phénoménologiques" proposés, aussi intéressants et sophistiqués soient-ils, manquent alors d'arguments expérimentaux pour les valider.

Malgré ces difficultés et incertitudes, un certain consensus semble se dessiner sur un mécanisme par piégeage d'électron dans le cas des composés phosphorescents du type MASO:Eu²⁺. Dans ce modèle, brièvement décrit en introduction (figure 1), l'étape d'excitation peut se décomposer en trois sous-étapes :

1. Le centre luminescent (CL) Eu²⁺ est ionisé via les photons incidents. Le trou résultant reste localisé sur l'euprium et un électron libre est créé.
2. Les électrons libres créés lors de l'ionisation sont conduits vers les pièges via une bande délocalisée (la bande de conduction).
3. Les électrons libres sont capturés par des pièges à électrons.

L'étape de relaxation (*i.e.* après arrêt de l'illumination) est le processus de retour de l'électron vers l'activateur ionisé :

1. Les électrons, thermiquement activés, quittent leur piège.
2. Les électrons libérés migrent vers les CL ionisés via la bande de conduction.
3. Les électrons sont capturés par les activateurs et la recombinaison avec le trou donne lieu à l'émission de lumière.

Dans ce chapitre, nous nous proposons de rappeler les principaux arguments qui justifient en l'état actuel de nos connaissances, ce modèle de thermoluminescence (TL) dans le cas des composés MASO:Eu. Pour ce faire, nous reporterons les résultats, issus de diverses méthodes théoriques ou expérimentales, permettant de décrire chaque étape du processus. Dans un premier temps, nous détaillerons les techniques employées pour localiser les niveaux électroniques. Dans un second temps, les mécanismes d'ionisation et de transport des électrons seront rappelés. Enfin, la nature des pièges et le rôle des co-dopants seront abordés sur la base des modèles existants. Nous illustrerons notre propos par des résultats obtenus sur différents matériaux, mais, dans la plupart des cas, nous ferons référence au composé SrAl₂O₄:Eu(Ln³⁺), matériau dont le temps (> 10h) et l'intensité de phosphorescence, percevable par l'œil humain, restent inégalés.

2.1 Modèle de phosphorescence/thermoluminescence des composés MASO :Eu

La propriété de phosphorescence/thermoluminescence nécessite l'existence d'un état métastable caractérisé par une paire électron/trou piégé. Pour les matériaux dopés avec Eu^{2+} , la stabilité naturelle de l'euporium, au sein du solide, aux degrés d'oxydation II et III, indique quelques pistes de mécanismes. D'une part, l'énergie d'ionisation $\text{Eu}^{2+} \rightarrow \text{Eu}^{3+}$ peut être supposée suffisamment faible pour que l'ionisation soit possible avec une illumination à basse énergie (UV-Visible). D'autre part, le trou peut rester localisé (piégé) sur l'euporium, de par la stabilité de ce dernier au degré d'oxydation III dans les matrices oxydes. A travers ces simples considérations chimiques, nous retrouvons ainsi l'état métastable proposé dans le mécanisme de TL de la figure 1, soit : un électron piégé sur un défaut provenant de l'ionisation de Eu^{2+} , associé à un trou localisé sur l'euporium.

Les bases physiques de cette première approche ont été posées via la localisation des niveaux électroniques de l'euporium dans la bande interdite (BI) [68, 69]. La partie qui suit illustre de quelle manière.

Localisation des niveaux électroniques.

La construction d'un schéma de bande nécessite, en premier lieu, l'évaluation de la bande interdite (BI). L'énergie de BI (E_{vc}) est l'énergie nécessaire pour créer des électrons et trous *libres* circulant respectivement dans la BC et la BV. Cette dernière peut être évaluée *stricto sensu* par des mesures de photoconductivité, ou approchée via des mesures de réflexion diffuse ou par spectroscopie. Dans ce dernier cas, c'est la mesure du spectre d'excitation d'une émission provenant de la recombinaison d'un exciton ou de l'émission ${}^6P_{7/2} \rightarrow {}^8S_{7/2}$ de Gd^{3+} (placé en substitution du cation M^{2+} [70]) qui permet d'évaluer la BI (figure 2.1). Les valeurs des BI des aluminates, silicates et aluminosilicates, sont généralement élevées et nécessitent de travailler en VUV pour leur détermination. Considérons l'exemple de la phase SrAl_2O_4 . L'excitation par rayons VUV ou cathodoluminescence de SrAl_2O_4 non-dopé donne lieu à une émission due à un exciton à 250 nm ($E_{Em.} = 4,96\text{eV}$) [71, 72]. Le premier maximum d'absorption de cette émission se situe à $\approx 185\text{nm}$ soit $E_{Abs.} \approx 6,70\text{eV}$.² En l'absence de mesures de photoconductivité, nous ne pouvons pas savoir si ce maximum (185 nm) correspond à la création d'électrons et trous libres, ou à la création d'excitons. L'interprétation diffère

2. La bande à 185 nm se retrouve également dans le spectre d'excitation VUV de l'émission $4f^6 5d^1 \rightarrow 4f^7$ de Eu^{2+} [73].

selon les auteurs, mais la bande interdite de SrAl_2O_4 peut raisonnablement être estimée entre 6,5 et 7,2 eV [3, 69].

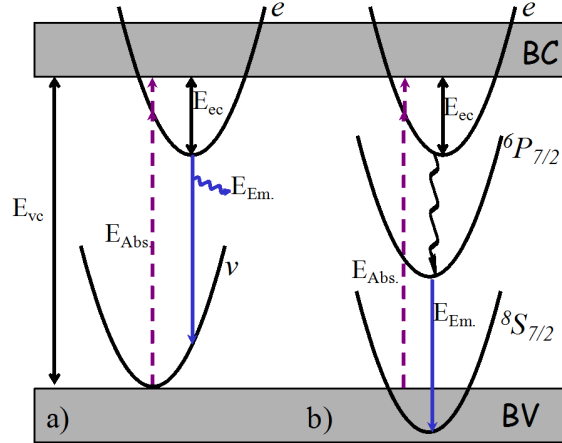


FIGURE 2.1 – Evaluation de la bande interdite via a) l'émission provenant d'un exciton et b) de l'émission de Gd^{3+} . Les paraboles notées v et e représentent respectivement les puits de potentiels des états de la bande de valence et de l'exciton, les états $^6P_{7/2}$ et $^8S_{7/2}$ sont les niveaux excité et fondamental de Gd^{3+} . L'état excitonique est séparé des états *libres* de la BC par l'énergie de la paire électron-trou E_{ec} . *Mécanismes* : Dans les deux cas, les photons VUV pompent le niveau excitonique ou les états (libres) de la BC. Dans le cas a), les électrons sont relaxés non radiativement vers le niveau excitonique, ce qui donne lieu à l'émission. Dans le cas b), les électrons sont désexcités non radiativement vers l'état $^6P_{7/2}$, ce qui est suivi de l'émission caractéristique du gadolinium.

Localisons désormais les niveaux de l'activateur Eu^{2+} . Le niveau fondamental de l'euporium peut être positionné à l'aide de mesures UPS, XPS, ou par spectroscopie optique. Les énergies obtenues par les trois méthodes ne sont pas toujours cohérentes, ce qui fait de la localisation des niveaux électroniques dans la bande interdite, un sujet d'étude toujours d'actualité. La localisation précise du niveau fondamental de Eu^{2+} reste ainsi une caractérisation difficile. La méthode de spectroscopie optique, relativement récente, emploie l'énergie de transfert de charge E_{Etc} de Eu^{3+} telle qu'illustré en figure 2.2. Elle nécessite donc un matériau préalablement oxydé ou partiellement oxydé pour stabiliser les cations Eu^{3+} . Lors du transfert de charge, un électron du haut de la bande de valence est transféré sur une orbitale 4f de l'euporium [74]. L'état de transfert de charge ETC peut ainsi s'apparenter à un pseudo-cation Eu^{2+} lié avec un trou de la bande de valence (figure 2.2). Dans ce cas, le niveau 4f⁷ peut alors être localisé si l'on connaît l'énergie de liaison $E_{Li.}$ de la paire électron-trou reportée. Cette énergie ne peut malencontreusement pas être mesurée. Toutefois, l'énergie $E_{Rel.}$ libérée lors de la

relaxation après le transfert de charge compense en partie l'énergie E_{Li} . Suivant cette hypothèse, la mesure de l'énergie de transfert de charge E_{Etc} permet de localiser le niveau $4f^7$ de Eu^{2+} avec une erreur estimée à 0,5 eV [75, 76]. A titre d'exemple, le niveau fondamental $4f^7$ de Eu^{2+} dans $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ (SAE) est localisé par mesures XPS à approximativement 3 eV au-dessus de la bande de valence [7]. La bande de transfert de charge de Eu^{3+} se situe elle à 300 nm soit $\approx 4,10\text{eV}$.³ Malgré l'incertitude, ces mesures prouvent que le niveau $4f^7$ se situe à plus de 3 eV au-dessus de la bande de valence dans SAE. Selon plusieurs auteurs [68, 69], cette énergie est trop élevée pour que le trou laissé sur l'euporium après absorption du photon incident puisse être délocalisé dans la bande de valence.⁴ *Le trou créé lors de l'étape d'excitation reste par conséquent localisé sur l'euporium.*

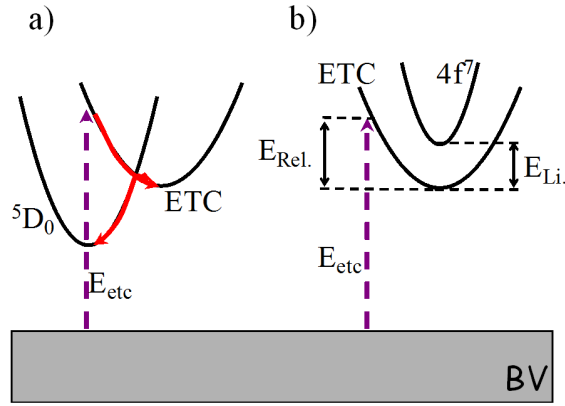


FIGURE 2.2 – Localisation du niveau fondamental de l'euporium à l'aide du transfert de charge de Eu^{3+} .

Enfin, le niveau excité $4f^65d^1$ peut désormais être localisé par l'analyse de la fluorescence du cation Eu^{2+} . La localisation précise du niveau $4f^65d^1$ nécessite de mesurer l'énergie à zéro phonon. Cette dernière nécessite l'évaluation du décalage de Stokes (chapitre 1). Néanmoins, la multiplicité des centres luminescents peut dans de nombreux cas compliquer la mesure. Toujours dans l'exemple de SAE, deux bandes de fluorescence sont reportées, l'une centrée à 450 nm et la seconde à 510 nm. L'origine de la première émission est sujette à discussion⁵ mais n'est pas perceptible en phosphores-

3. Mesures effectuées par l'auteur.

4. Le piégeage du trou par la bande de valence avait initialement été proposé par Matsuzawa dans son modèle de phosphorescence du composé $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu,Dy}$ [3].

5. au moins cinq interprétations différentes existent [19, 68, 77–79]!

cence. L'émission 510 nm, active en phosphorescence, est attribuée sans conteste à la recombinaison $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ de Eu^{2+} . Les premières bandes d'excitation de l'émission à 510 nm (2,4 eV) sont situées à 420 nm (2,95 eV) [68]. L'énergie à zéro phonon se situe donc probablement aux alentours de 2,7 eV, ce qui place l'état excité de plus basse énergie à environ $3,5 + 2,7 = 6,2$ eV au-dessus de la bande de valence. Les états excités de Eu^{2+} dans SAE se trouvent donc très proches de la bande de conduction (BC entre 6,5 et 7,2 eV), voire dans la BC pour les états excités de plus haute énergie. La proximité des états excités de Eu^{2+} avec la BC a également été répertoriée dans de nombreuses autres matrices telles que CaF_2 , SrF_2 , BaF_2 , CaS [80, 81] ou des oxydes [82]. Cette proximité laisse entrevoir une ionisation possible des ions Eu^{2+} sous une illumination UV, avec création d'électrons libres dans la BC. *La délocalisation de l'électron permet sa rencontre avec un piège et favoriser ainsi l'établissement de l'état métastable (i.e. une paire électron-trou piégée) nécessaire à la phosphorescence..*

En conclusion, le positionnement des niveaux électroniques de Eu^{2+} , ici discuté pour la matrice SrAl_2O_4 , conforte le modèle du piégeage de l'électron sur un défaut et la localisation du trou sur l'activateur europium [7].

Mécanismes d'ionisation.

La proximité des états excités de Eu^{2+} avec la BC est également cohérente avec le modèle de thermoionisation employé pour décrire l'extinction en température de l'émission de Eu^{2+} dans diverses matrices (figure 1.6) [20, 30, 31]. La conductivité mesurée lors de l'excitation UV est dans ce cas thermiquement activée, phénomène qui peut être mis à profit pour localiser de manière plus précise l'état $4f^65d^1$ vis-à-vis de la bande de conduction [2, 83, 84].

De surcroît, le processus d'ionisation dépendra non seulement de la localisation du niveau excité et de la température mais également de la longueur d'onde d'excitation. Pour illustrer notre propos, nous pouvons faire référence aux travaux de Jia *et al.* sur le produit $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$ [85]. pour rappel, la matrice CaAl_2O_4 fait partie des matériaux phosphorescents les plus employés ($\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Nd}^{3+}$). La nature de l'émission de Ce^{3+} étant également une transition $f \rightarrow d$, un comportement similaire peut être attendu pour Eu^{2+} . L'état excité de plus basse énergie de Ce^{3+} dans la phase CaAl_2O_4 se situe à approximativement 1 eV en-dessous de la BC [86]. Cet état est représenté par le niveau *b* en figure 2.3. *A faible énergie d'excitation* (flèche 1 en figure 2.3), le niveau *b* est peuplé. L'absorption d'un second photon ionise l'activateur et crée un électron libre (flèche 2). Ce mécanisme de double photoionisation (*up-conversion*) a été mis en évidence par Jia *et al.* via la dépendance du photocourant avec le carré de la puissance

du laser excitateur. Lors d'une excitation avec une lampe conventionnelle (de plus faible puissance), la probabilité de double photoionisation sera *a priori* négligeable. Pour *une énergie d'excitation élevée* (flèche 3), les électrons sont directement pompés vers des états excités de haute énergie (b_1) ou des états de la BC (c). Ce mécanisme d'ionisation à un photon, ou photoionisation, est révélé par une dépendance du photocourant linéaire avec la puissance du laser excitateur.

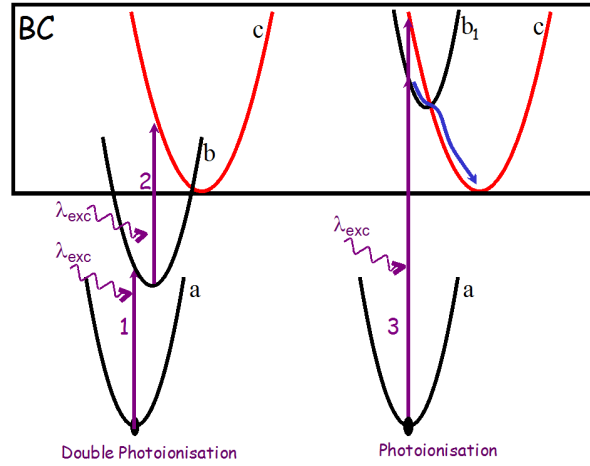


FIGURE 2.3 – Schématisation des mécanismes d'ionisation à deux photons et un photon d'un centre luminescent.

Mécanismes de transport.

Sous illumination UV, des électrons du cation Eu^{2+} peuvent être propulsés dans la bande de conduction. Ce processus donne lieu à une photoconductivité mesurable dans les matrices dopées avec Eu^{2+} MF_2 , SrSiO_3 , MAl_2O_4 ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$), NaCl , KCl , KBr , KI ... [4, 80, 87, 88].

Toutefois, les porteurs de charge ne sont pas toujours identifiés comme étant des électrons. Par exemple, les mesures d'effet Hall dans $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ont montré une conductivité par trous dans la BV [5]. Ce sont d'ailleurs ces mesures qui ont conduit Matsuzawa *et al.* à énoncer une délocalisation du trou de l'euporium vers la BV [3]. Cependant, il convient d'interpréter prudemment les mesures de photoconductivité (PC). Nous avons exprimé nos réserves quant à leur interprétation dans le tableau 2.1.

D'autre part, le mode de transport lors de l'étape de relaxation (après arrêt de l'illumination) ne s'effectue pas obligatoirement par le même chemin que lors de l'étape d'excitation.⁶ Certains modèles de phosphorescence des composés MASO:Eu proposent

6. Les électrons peuvent ainsi atteindre les pièges via la bande de conduction (sous une illumination

Le gain G mesuré par PC est la contribution des électrons et des trous tel que :

$$G = \frac{\tau_c}{t_c} + \frac{\tau_v}{t_v} \quad (2.1)$$

où τ_c , τ_v sont, respectivement, les temps de vie des électrons libres dans la BC et des trous dans la BV, et t_c , t_v sont les temps de transit des porteurs de charges électrons et trous pour atteindre les électrodes [40]. Or, le temps de vie de l'électron dans la bande de conduction τ_c diminue à mesure que la concentration de pièges à électrons augmente (équation 1.51). Dans le cas d'un matériau où la concentration de pièges à électrons est supposée élevée, le temps de vie τ_c sera faible et le gain mesuré par photoconductivité sera majoritairement dû à des trous (ces trous pourraient provenir de la concentration résiduelle de cations Eu^{3+}). Suivant ces considérations, une mesure de conductivité par trous (telle que dans $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$) ne serait pas nécessairement en opposition avec un transport d'électrons via la bande de conduction.

TABLE 2.1 – Mesures de conductivité et nature des porteurs de charge.

en effet des transports des pièges à électron vers les activateur Eu^{2+} par effet tunnel [68, 89, 90]. Les preuves expérimentales les plus probantes pour ce type de transport concernent toutefois des composés dopés avec l'ion Ce^{3+} tels que les matériaux scintillateurs $(\text{Lu}/\text{Y})\text{AlO}_3$, $\text{Lu}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ dopés avec Ce^{3+} [91, 92]. *L'absence de conductivité accompagnant le signal de thermoluminescence indique notamment un transport par effet tunnel* [91]. A titre d'information, les principales conséquences d'un effet tunnel sur les mesures de thermoluminescence sont reportées dans le tableau 2.2. D'autre part, un transport par effet tunnel peut également être concomitant avec un transport par la bande de conduction [85]. En effet, selon la distance entre le piège et l'activateur, un même piège peut donner lieu à un pic de TL par effet tunnel (à basse température) et un second pic de TL (à plus haute température) via un transport par la bande de conduction tel qu'illustré en figure 2.4.

En ce qui concerne les matrices de type MASO dopés avec Eu^{2+} , des conductivités ont été observées *après arrêt de l'excitation UV* dans les matrices phosphorescentes $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$ ($\text{M} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$), $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [87, 93]. Ces conductivités sont mesurables tout au long de l'émission de phosphorescence et proviennent donc d'un dépiégeage thermiquement stimulé d'électrons ou trous. Si la nature des porteurs de charge n'y est pas formellement établie, l'accompagnement de l'émission de phospho-

à haute énergie par exemple) et être capturés sur des pièges proches d'un activateur. Le retour des électrons pourrait alors s'effectuer par effet tunnel.

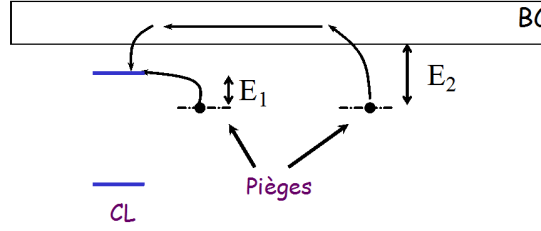


FIGURE 2.4 – Schématisation d'un piège se dépeuplant par effet tunnel lorsqu'il est proche de l'activateur, et via la bande de conduction lorsqu'il en est éloigné. Les énergies d'activation du dépiégeage sont différentes dans les deux cas.

rescence par une conductivité suggère que les porteurs de charges thermiquement dépiégés pour ces deux processus soient identiques. Dans le cadre que nous avons établi, les porteurs de charges dépiégés thermiquement sont des électrons. La thermoconductivité observée laisse ainsi penser que leur migration vers les activateurs ionisés s'effectue via une bande délocalisée, soit très probablement la BC, dans ce type de matériau. Ce raisonnement explique notre choix d'avoir décrit les mécanismes de phosphorescence/thermoluminescence, en introduction et chapitre 1, via un transport des électrons par la bande de conduction. Selon l'auteur, la proximité de l'état excité de $\text{Eu}^{2+} 4f^6 5d1$ avec la BC favoriserait un type de transport "délocalisé" (voir annexe 1). Nous n'excluons cependant pas la présence d'effets tunnels.

Nature des pièges et influence du co-dopage.

De nombreux composés de la famille MASO:Eu sont phosphorescents sans l'ajout d'un co-dopant [7]. Ces matériaux possèdent donc *a priori* des pièges électroniques intrinsèques. Les lacunes d'oxygène $V_O^{\circ\circ}$ peuvent, à première vue, jouer ce rôle puisque leur charge relative est positive et leur niveau électronique est localisé sous la bande de conduction [94].

La présence de centres occupés par un électron, généralement nommés F^+ (notation des centres colorés), a été révélée, par absorption optique et/ou résonance paramagnétique électronique (RPE) sur monocristal, dans de nombreuses matrices oxydes non-dopées tels MO (M=Mg, Ca, Sr, Ba), MAl_2O_4 (M=Mg, Ca, Sr), Al_2O_3 . . . [40, 95–98]. Ces pièges à électrons y sont attribués à des lacunes d'oxygène. Le rôle en phosphorescence/thermoluminescence de ces centres F^+ en tant que pièges a également été mis en évidence dans les matrices $\text{SrAl}_{12}\text{O}_{19}$:Eu et $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$:Ce [43, 99]. En effet, le signal RPE propre aux centres F^+ y disparaît avec l'augmentation de la température (dépeuplement des pièges).

Le co-dopage aux lanthanides des systèmes MASO:Eu permet d'augmenter dans de

L'électron transite du niveau piège directement vers l'état excité de l'activateur, l'énergie d'activation de dépiégeage (profondeur du piège) est donc la différence d'énergie entre le niveau piège et l'état excité.

A un type de piège peuvent correspondre plusieurs pics de TL selon la distance entre l'activateur et le piège.

Dans ce cas, ce n'est pas la profondeur du piège qui varie mais le facteur préexponentiel de dépiégeage s . Ce dernier diminue à mesure que l'activateur et le piège s'éloigne (*i.e.* un pic de TL à plus haute température proviendra d'un piège plus éloigné de l'activateur).

Le pic de TL suit une loi de cinétique du premier ordre (le maximum du pic est notamment inchangé lorsque la fraction de pièges occupés à la fin de l'excitation varie).

Le déclin d'émission isotherme suit une loi en t^{-1} (et non une loi exponentielle).

TABLE 2.2 – Principales conséquences d'un transport par effet tunnel sur les courbes de thermoluminescence [8, 91, 92].

nombreux cas le temps et l'intensité de phosphorescence [7, 100, 101]. Le rôle précis des co-dopants est toujours sujet à discussion. De nombreux modèles sont publiés dans la littérature, notamment basés sur un piégeage de trou selon le mécanisme initial proposé par Matsuzawa. Les modèles faisant intervenir un piégeage électronique sont plus restreints et peuvent être regroupés en deux catégories :

1. le co-dopant modifie l'environnement chimico-physique des pièges intrinsèques [68].
2. le co-dopant Ln^{3+} joue lui-même le rôle de piège à électrons [69].

Le premier modèle implique la présence du co-dopant à proximité des lacunes d'oxygène intrinsèques. Les paramètres physiques des lacunes/pièges (tels que la profondeur du piège, la section efficace de capture...) sont modifiés par la présence du co-dopant. Ces variations engendrent l'amélioration, ou la détérioration, des propriétés de phosphorescence. Le second modèle est basé sur la localisation des états électroniques Ln^{2+} des lanthanides. De récentes publications sur le composé $\text{YPO}_4:\text{Ce}^{3+},\text{Ln}^{3+}$ montrent un excellent accord entre la localisation des états Ln^{2+} et la profondeur des pièges de TL [102, 103]. Les lanthanides Ln^{3+} semblent donc pouvoir jouer le rôle de pièges à électrons. Néanmoins, le cas de YPO_4 est très favorable puisque la substitution de Y^{3+} par

le co-dopant Ln^{3+} n'entraîne pas de compensation de charge. Pour un composé de type MASO:Eu ($M=M^{2+}$), la compensation de charge nécessaire à l'introduction du cation Ln^{3+} complexifie le système. Sans la prise en compte de cet effet, le modèle du piégeage par Ln^{3+} ne semble pas permettre de décrire le rôle des co-dopants dans les composés de type MASO:Eu ($M=M^{2+}$) [86].

2.2 Conclusions

Les arguments présentés dans ce chapitre confortent ainsi le modèle de la figure 1 pour expliquer le processus de TL des composés de type MASO:Eu. Ce modèle s'appuie sur trois points clés :

Le couple d'oxydo-réduction $\text{Eu}^{2+}/\text{Eu}^{3+}$ permet une photoinisation de l'activateur Eu^{2+} avec des photons incidents de faibles énergie (typiquement UV voire visible). Cette ionisation engendre le piégeage localisé du trou et le piégeage délocalisé de l'électron.

Les conductivités observées lors de l'étape de relaxation de la TL et le positionnement des états excités de Eu^{2+} supposent un transport des électrons via la bande de conduction.

Les pièges à électrons sont *a priori* construits autour de lacunes d'oxygène.

L'action précise du co-dopant n'est quant-à-elle pas encore établie.

Finalement, les champs d'études sur les matériaux phosphorescents, en particulier de type MASO:Eu, restent encore nombreux. Nous avons reporté sur le schéma 2.5, l'ensemble des méthodes expérimentales qui permettent d'étudier un matériau thermoluminescent. La multiplicité des techniques nécessaires à leur caractérisation illustre parfaitement la complexité de ce genre d'études. En conclusion, seules des études couplées de (thermo-)luminescence, (thermo-)conductivité et (thermo-)RPE sur des composés non-dopés, dopés, co-dopés semblent à même de donner des descriptions précises. Dans un premier temps, des mesures de thermoluminescence basse température (à partir de la température de l'azote liquide) pourraient déjà affiner notre compréhension du rôle des co-dopants lanthanides [104]. Malheureusement, de telles mesures sont rares. A titre d'exemple, il n'est reporté, à notre connaissance, qu'une seule mesure de TL basse température sur le composé SrAl_2O_4 (non dopé, dopé et co-dopé) qui est pourtant le matériau phosphorescent par excellence [77].

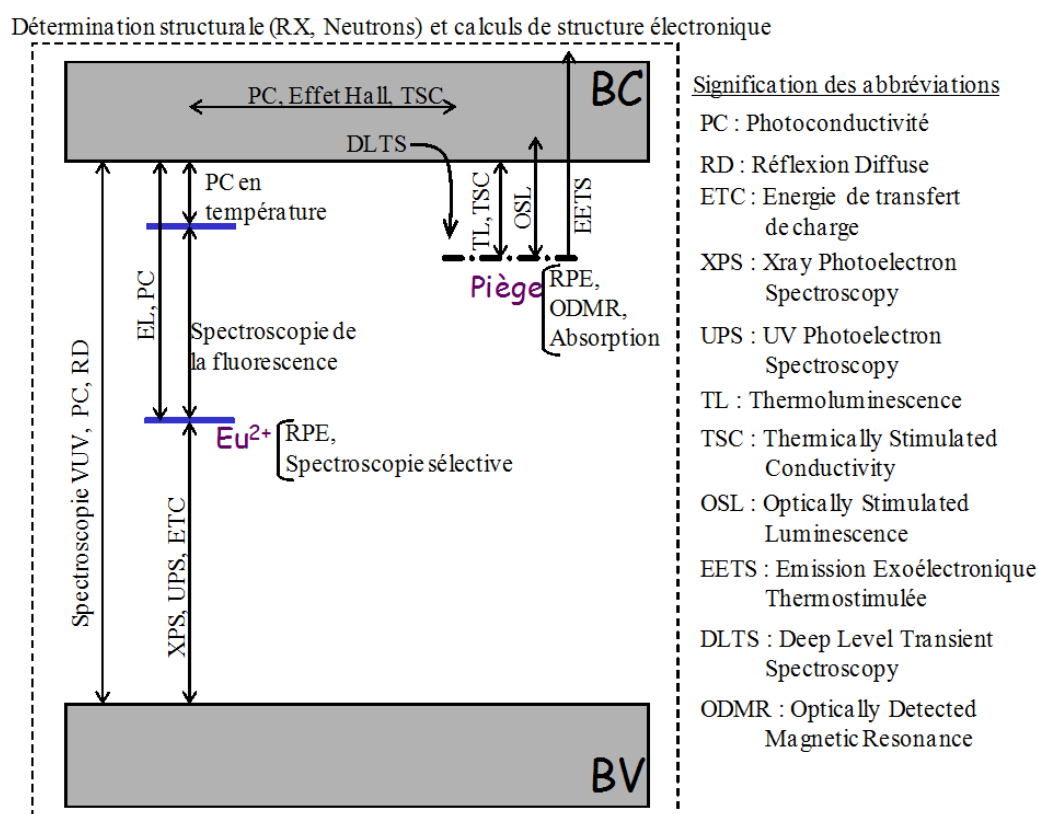


FIGURE 2.5 – Méthodes de caractérisation d'un composé phosphorescent/thermoluminescent. La plupart de ces méthodes ont été abordées dans ce chapitre et le précédent. Le lecteur peut également se référer à [95] pour l'EETS, [105, 106] pour la RPE de Eu^{2+} , [97, 98, 107] pour l'ODMR et [108, 109] pour l'OSL.

Les chapitres suivant rapportent l'ensemble de nos résultats sur une nouvelle famille de matériaux fluorescents/phosphorescents de type $(\text{Ba/Sr})_{13-x}\text{Al}_{22-2x}\text{Si}_{10+2x}\text{O}_{66}:\text{Eu}$. Les modèles et techniques reportés dans ce chapitre et le chapitre précédent seront mis à profit pour caractériser et analyser les mécanismes de fluorescence/phosphorescence de ces nouveaux composés.

Chapitre 3

Méthodes expérimentales

3.1 Synthèse et caractérisations

3.1.1 Synthèse de BASO

Le produit BASO a été synthétisé par voie solide à partir de carbonate de baryum (BaCO_3 99,997% Alfa Aesar), d'alumine γ (Al_2O_3 99,997% Alfa Aesar) et de silice (SiO_2 99,99% Chempur). L'activateur europium est inséré, en substitution du baryum, à partir de l'oxyde d'europium III pulvérulent (Eu_2O_3 99,99% Rhodia), ou bien, pour de faibles taux de dopage, à partir de nitrate d'europium ($\text{Eu}(\text{NO})_3$ 99,99% Rhodia) dissous dans de l'eau distillée. De la même manière, les phases au strontium sont produites par l'insertion de carbonate de strontium (SrCO_3 99,99% Alfa Aesar) en substitution du carbonate de baryum. L'ensemble des matières premières ont préalablement été analysées par thermogravimétrie (ATG). Aucune perte de masse anormale n'a été observée pour les carbonates de baryum et de strontium, le nitrate d'europium et la silice. En revanche, une perte de masse d'environ 4% comprise entre 0 et 500°C, probablement due à de l'eau adsorbée, a été mise en évidence pour l'alumine. Ces pertes au feu seront prises en compte dans les formulations proposées dans le chapitre 4.

Les précurseurs pulvérulents, pesés dans les proportions désirées (la stoechiométrie de la phase BASO sera discutée dans le chapitre 4), sont versés dans des jarres de nitrure de silicium contenant des billes de broyage, également constituées de nitrure de silicium. Le mélange est ensuite mis en suspension via l'addition d'éthanol. L'ensemble est alors homogénéisé par broyage planétaire (Fritsch Pulverisette 7) pendant 7 h sous un régime de 750 tours/min. A la suite de l'étape de broyage, l'éthanol est évaporé au sein d'une étuve portée à 100°C et la poudre ainsi récupérée est déposée dans une nacelle d'alumine.

Le traitement thermique est ensuite effectué au sein d'un four Pyrox composé d'un tube en alumine disposé horizontalement. La zone isotherme, d'approximativement 20 cm, permet la synthèse de 10 composés simultanément limitant les problèmes de reproductibilité. Selon le degré d'oxydation désiré pour l'activateur europium (Eu^{3+} ou Eu^{2+}), une atmosphère de synthèse oxydante (air) ou réductrice Ar/H_2 (95/5% Air Liquide), est employée. Le traitement thermique est constitué d'une montée en température à une vitesse de $180^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à 1350°C avec un palier de 30 h, et d'un refroidissement à une vitesse de $180^\circ\text{C}/\text{min}$ jusqu'à environ 900°C . En dessous de cette température, le refroidissement suit l'inertie du four.

Seulement deux travaux concernant la phase BASO, de Gebert et Oehlschlegel *et al.*, ont à ce jour été publiés [110, 111]. L'étude thermodynamique, menée par Oehlschlegel *et al.* sur le système ternaire $\text{BaO}/\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ à pression atmosphérique, a mis en évidence que l'obtention de la phase BASO nécessite un traitement à haute température ($> 1300^\circ\text{C}$) et a révélé une température de fusion de 1460°C . Nos synthèses ont confirmé ces résultats puisque pour toute température inférieure à 1350°C l'obtention d'une poudre monophasée n'est pas possible. Enfin, dans la plupart des synthèses, le sous-produit BaAl_2O_4 est présent, en faible proportion ($\leq 5\%$), après le traitement thermique. L'application d'un second broyage et d'un second traitement thermique permet d'éliminer la phase BaAl_2O_4 . L'ensemble des composés présentés dans ce manuscrit ont ainsi subi deux cycles de synthèse et leur cristallinité a systématiquement été vérifiée par diffraction des rayons X.

3.1.2 Caractérisations structurales

La diffraction des rayons X (DRX) a été réalisée à l'aide d'un diffractomètre Bruker D8 employant la radiation CuK-L_3 du cuivre (monochromateur : plans (111) du Germanium) et un détecteur multicanal Vantec dans un large intervalle angulaire : $5^\circ \leq 2\theta \leq 80^\circ$ pour les analyses systématiques et $5^\circ \leq 2\theta \leq 110^\circ$ pour réaliser des affinements Rietveld. La pureté cristalline du matériau est vérifiée en comparant le diagramme acquis aux diagrammes théoriques de BASO (ICSD 2940), BaAl_2O_4 (ICSD 75427) pour les phases au baryum et également aux diagrammes $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ (ICSD 30698) et $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ (ICSD 4354) pour les phases au strontium.

La diffraction électronique en sélection d'aire a été effectuée sur un microscope électronique Philips CM30 avec une tension de 300 kV par M. Gautron à l'IMN. La position et l'intensité de chacune des taches des clichés de diffraction a été déterminée et affinée par le programme ELD (Calidris). Ces données ont ensuite été introduites dans le programme Trice (Calidris) avec la direction de l'axe de basculement ainsi que l'angle du

basculement [112]. Les paramètres de maille sont finalement extraits de la reconstruction du réseau réciproque.

Enfin, la densité des matériaux pulvérulents a été mesurée par pycnométrie à hélium à l'aide d'un appareillage Micromeritics Accupyc 1330.

3.1.3 Caractérisations optiques

Fluorimétrie.

Les spectres d'émission et d'excitation de fluorescence acquis au sein du laboratoire IMN ont été effectués à l'aide d'un spectrofluorimètre Fluorolog 3 (Jobin Yvon). La source d'excitation est composée d'une lampe au xénon dont l'émission est coupée à 250 nm par une fenêtre de sécurité, afin d'éviter la création d'ozone. Le faisceau d'excitation est créé à l'aide d'un double monochromateur, tandis que l'émission est sélectionnée à l'aide d'un monochromateur simple. Le signal de réponse est mesuré via un photomultiplicateur (Spex DMD302). Les harmoniques du faisceau incident sont également stoppées à l'aide de filtres (Edmund Industrial Optics). Les spectres d'émission et d'excitation ont été corrigés de l'intensité de la source et des fonctions spectrales des monochromateurs. La coupure à 250 nm de la source d'excitation réduit considérablement l'intensité d'excitation à proximité de cette longueur d'onde. C'est pourquoi les spectres d'excitation effectués à l'IMN ne présenteront pas l'intervalle [250:270 nm].

Les spectres d'excitation présentant l'intervalle 200 à 270 nm ont été effectués lors de deux séjours dans l'équipe de M. Garcia de l'ICMCB à Bordeaux. L'appareillage employé était un spectrofluorimètre Jobin Yvon avec une source d'excitation au xénon dont la ventilation permet le retrait de la fenêtre de sécurité. Le rendement quantique du matériau BASO a également été évalué sur le même appareillage. Pour ce faire, le matériau standard $\text{Zn}_2\text{SiO}_4\text{:Mn}$ dont le rendement quantique externe est de 0,66 à température ambiante et à la longueur d'onde d'excitation 250 nm a été pris comme référence.

Enfin, les spectres effectués entre la température de l'azote liquide (température atteinte 93 K) et la température ambiante ont été acquis à l'IMN grâce à un cryostat fait maison. L'absence de contrôleur de température implique une erreur de ± 5 K lors de la mesure. Les spectres mesurés au-delà de la température ambiante ont été acquis à l'ICMCB via une résistance chauffante maison. Le contrôle de la puissance administrée à la résistance permet un bon contrôle de température de l'ordre de ± 1 K.

Thermoluminescence.

Les mesures de thermoluminescence (TL) ont été effectuées lors d'un séjour de deux

semaines au sein de l'équipe de M. Benabdesselam au laboratoire du CRESA à Nice. Une quantité d'environ 4 mg de poudre de l'échantillon à mesurer est dispersée dans de l'acétone. Une fine couche de la poudre est ensuite déposée par sédimentation et évaporation du solvant sur un disque d'aluminium de faible épaisseur. Le disque est ensuite disposé sur l'élément chauffant du four de l'appareillage de TL. Deux fours différents ont été employés. Le premier, employé pour les expériences à partir de la température ambiante, est muni d'un refroidissement à eau. Le second, muni d'un refroidissement à l'azote liquide, autorise une variation de la température entre 77 K et 700 K. Dans ce dernier cas, un vide secondaire a été effectué au sein de l'enceinte où se trouve l'échantillon. L'illumination du matériau s'effectue *in situ* avec une lampe UV à 254 nm au mercure haute pression d'une puissance de 6 W. Après l'arrêt de l'excitation, un délai de 60 s est imposé afin de replacer l'échantillon en position de mesure et de lancer l'acquisition. Le four est alors mis en fonctionnement à une vitesse de chauffe de 1 K/s. Pour l'acquisition du signal de thermoluminescence, deux systèmes différents ont été employés :

- un photomultiplicateur présentant une réponse de type S13 (200-600 nm),
- un analyseur multicanal (Chromex 250 IS, Princeton Instrument) pour les mesures de distribution spectrale du signal de TL (300-800 nm).

Phosphorescence/Déclins d'émission.

Les déclins d'émission à température ambiante ont été effectués à l'IMN sur le spectrofluorolog. L'illumination a été effectuée soit avec la lampe au xénon du spectrofluorimètre soit via une lampe au mercure à 254 nm. Le déclin de l'émission sélectionnée a été enregistré juste après arrêt de l'excitation UV. L'intensité d'émission a ensuite été corrigée des fonctions spectrales du photomultiplicateur et du monochromateur d'émission.

Les déclins d'émission résolus en longueur d'onde ont été acquis à l'ICMCB sur un spectrofluorimètre muni d'un analyseur multicanal (caméra CCD). L'échantillon est inséré dans un cryostat dans lequel un vide primaire est réalisé. Le cryostat est placé au sein du spectromètre de sorte à récupérer un maximum d'intensité. Le matériau est ensuite refroidi à la température de l'azote liquide (figure 3.1). Après stabilisation de la température (± 1 K), l'échantillon est excité pendant deux minutes à la longueur d'onde 254 nm à l'aide de la lampe au xénon du spectromètre. Après arrêt de l'excitation (au temps $t=0$ s), un spectre est mesuré instantanément (temps d'intégration 1 s) aux temps $t=15, 27, 39, 52, 64, 76, 88, 101, 113$, et 125 s. Les déclins d'émission isothermes ont ainsi été mesurés tout les 20 K à partir de 80 K jusqu'à 293 K.

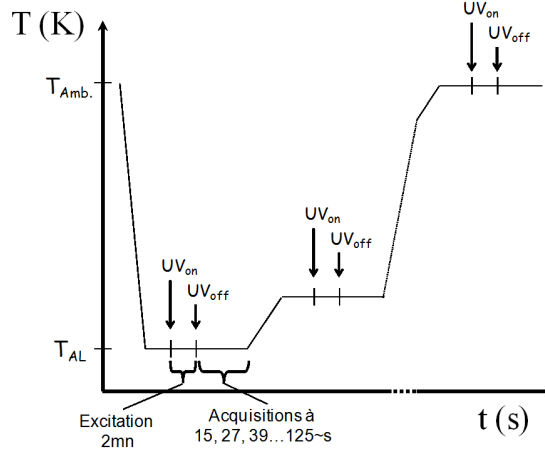


FIGURE 3.1 – Schématisation des mesures de déclin d'émission isothermes basse température.

Il est important de noter que cette expérience est exotique et l'appareillage employé n'était en rien prévu pour ces mesures. Les courbes de calibration de l'appareillage étaient notamment inconnues pour le domaine spectral envisagé. Afin de calibrer les données voici la procédure suivie. Les données acquises à Bordeaux se présentent sous la forme d'un ensemble de valeurs *Canal-Intensité* comme présenté en figure 3.2a. Le spectre de référence acquis dans les mêmes conditions sur la caméra CCD à Nice est, quant-à-lui, présenté en figure 3.2b. La fonction reliant le canal à longueur d'onde est proche d'une fonction inverse, où le canal 1 correspond à la longueur d'onde 637 nm et le canal 1024 à 368 nm. La fonction de correction spectrale peut alors être obtenue grâce à la courbe de référence.

Le principe d'une telle correction est bien sûr imparfait. Néanmoins, nous verrons plus tard que l'objectif était de suivre l'évolution entre les différentes bandes de luminescence. D'un point de vue qualitatif, les mesures d'analyse spectrale des déclin d'émission sont donc valides.

3.2 Traitement des données, Analyse et Calculs Ab-Initio

3.2.1 Affinement Rietveld

L'affinement Rietveld, basé sur la structure proposée par Gebert [110], a été réalisé à l'aide d'une version beta du logiciel Jana2006 [113]. L'affinement a été mené à l'aide de la méthode des paramètres fondamentaux qui rend possible la déconvolution

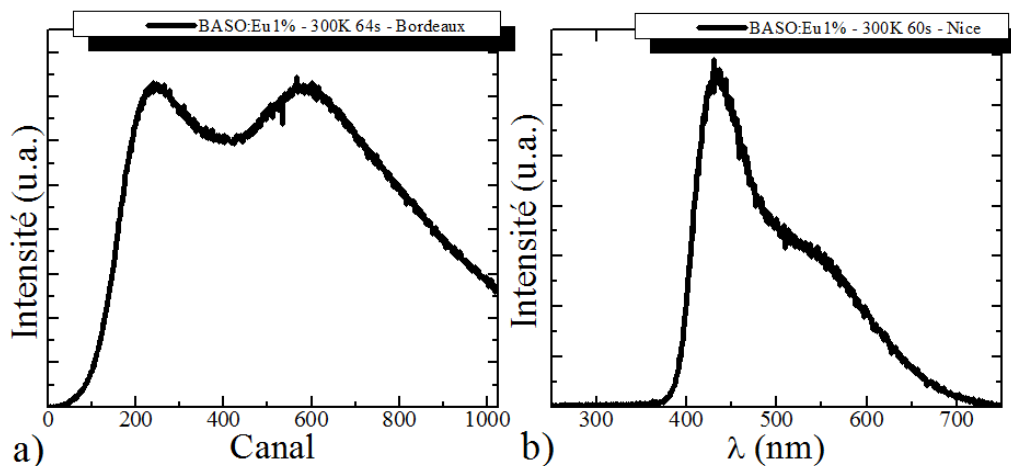


FIGURE 3.2 – a) Spectre de phosphorescence acquis sur la caméra CCD à Bordeaux, et b) Spectre de phosphorescence acquis sur la caméra CCD à Nice.

des pics de DRX en leurs contributions provenant de l'échantillon et de l'appareillage (dispositif optique et dispersion énergétique des rayons X). Plus précisément, le profil de l'émission CuK-L₃ de l'anode de cuivre implémenté dans le logiciel JANA a été établi à partir des données physiques rapportées par Cheary *et al.* ainsi que des propriétés du monochromateur [114]. D'autre part, la fonction instrumentale est exprimée via la géométrie du diffractomètre. Les paramètres propres à l'appareillage, employé lors de la thèse, sont reportés dans le tableau 3.1. La contribution de l'échantillon au profil des pics n'est affiné que par les deux paramètres responsables des élargissement, soit la taille des cristallites (Å) et le taux de micro-déformations (%) [115]. D'un point de vue expérimental, la taille maximale des cristallites, pouvant être évaluée avec le diffractomètre, a été estimée à 2000 Å.

Premier et second rayons	217,5 mm
Largeur de la fente de réception	0,1 mm
Divergence angulaire de la fente de réception	0,2°
Ouverture angulaire de la première et seconde fente de Soller	2,5°
Longueurs de la source et de l'échantillon	12 mm
Longueur de la fente de réception	16 mm

TABLE 3.1 – Paramètres instrumentaux du diffractomètre Bruker D8 employés pour les affinements Rietveld

La procédure d'affinement consiste, tout d'abord, en la simulation du fond continu à l'aide de polynômes de Legendre, suivi de l'affinement du déplacement de l'échan-

tillon. Dans un second temps, les paramètres de maille sont affinés, suivi de la taille des cristallites et du taux de microdéformations. L'absorption due à la rugosité de l'échantillon est ensuite évaluée. Le diagramme est désormais affiné via la procédure Rietveld. Pour ce faire, tous les paramètres de déplacement atomique correspondant à un même élément chimique, soit Ba, Al/Si et O, ont été contraints à être égaux quel que soit le site. Le taux d'occupation du site Ba3 est ensuite affiné tandis que les sites Ba1 et Ba2 sont contraints à être pleinement occupés.¹ Enfin, les cartes de Fourier différence sont générées et l'affinement de la structure est arrêté lorsque les résidus électroniques sont compris dans l'intervalle $\pm 1 \text{ e}^-/\text{\AA}^3$. A partir de cette structure finale, les valences des atomes sont calculées suivant la théorie de Brown et Altermat [116, 117].

3.2.2 Traitement des mesures optiques

Les affinements des spectres de fluorescence et des déclins d'émission isothermes ont été réalisés à l'aide du module d'affinement non linéaire du logiciel Origin 7 (Originlab Corporation USA).

Un traitement des données issues des analyses spectrales du signal de thermoluminescence a également été effectué. Les résultats se présentent sous la forme d'un fichier par seconde d'acquisition, chaque fichier contenant le spectre dans l'intervalle 240 à 760 nm. La température n'est connue que pour les fichiers aux temps $t = 0 + n \times 20\text{s}$. Pour les temps intermédiaires, la température est obtenue par une régression linéaire. Dans un second temps, le fond continu est retiré de chaque spectre. Cette opération est complexe puisque le fond continu est, en grande partie, dû à la radiation du four et varie donc avec la température. La stratégie suivante fut ainsi adoptée. Les données en-dehors des bandes d'émission [240:365nm] et [740:765nm] sont lissées, tandis que le fond continu sous les bandes [365:740nm] est créé par régression linéaire entre les points 365 et 740 nm.

3.2.3 Calculs ab-initio

L'ensemble du chapitre 6 est consacré aux calculs *ab-initio* effectués sur les phases BASO non-dopée et dopée. L'objectif y est de déterminer la stabilité de différents systèmes lors du dopage de la phase. A stœchiométrie identique, le système le plus stable est celui présentant la plus basse énergie.

Pour résoudre cette problématique, il est ainsi nécessaire de calculer les énergies totales des systèmes. Les calculs *ab-initio* sont donc employés pour réaliser cette opération.

1. La description structurale de la phase BASO réalisée dans le chapitre suivant justifiera ce choix

Ces calculs ont été effectués à l'aide du code à ondes planes VASP (Vienna Ab-initio Simulation Package). Pour calculer l'énergie du système, ce code résout l'équation de Schrödinger à l'aide de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Nous allons brièvement rappeler le principe de ces calculs.

Description de l'Hamiltonien.

L'énergie d'un système (atomes + électrons) est la somme des énergies cinétique et potentielle. Chacune de ces énergies est déterminée par l'ensemble des interactions du système. Ces dernières sont décrites par l'Hamiltonien de l'équation 1.2, soient les interactions *noyau-noyau*, *noyau-électron* et *électrons-électrons*.

En raison de la faible mobilité des noyaux vis-à-vis de celles des électrons, les noyaux sont supposés immobiles (approximation de Born-Oppenheimer). L'interaction noyau-noyau se réduit donc à un terme cinétique nul et à un potentiel coulombien (*Potentiel Extérieur*). Au contraire, les interactions électron-noyau et électrons-électrons conservent deux termes (cinétique et potentielle) dépendant de l'allure de la densité électronique. En pratique, la détermination de la densité électronique, dans le code VASP, se fait en utilisant des pseudo-fonctions d'ondes et des pseudo-potentiels. Autrement dit, au niveau de l'Hamiltonien, le *Potentiel Coulombien*(interaction électron-noyau) est scindé en deux, une partie étant paramétrée (pseudo-potentiel), et l'autre étant déterminée lors de la résolution de l'équation de Schrödinger. La description des électrons de cœur se fait de manière effective dans le pseudo-potentiel. L'équation de Schrödinger n'est donc résolue que pour les électrons de valence qui, par définition, participent à la liaison chimique. Les pseudo-potentiels implémentés dans le logiciel VASP sont basés sur la méthode PAW (*Projected Augmented Wave*) [118]. D'autre part, le principe d'indiscernabilité et d'indissociabilité des particules quantiques empêche de calculer de manière exacte l'interaction électron-électron. Cette dernière est ainsi traitée à l'aide d'un *Potentiel d'Echange et Corrélation* qui regroupe l'ensemble des contributions cinétiques et potentielles de nature quantique. Nous avons employé la méthode de l'approximation des gradients généralisés (GGA) de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) pour nos calculs [119].

Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

La résolution de l'équation de Schrödinger est effectuée via la théorie DFT. Cette dernière est basée sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn [120, 121]. Le premier théorème indique qu'à un *Potentiel Extérieur* correspond une densité électronique. La détermination de l'un permet ainsi de connaître le second. Le second théorème démontre que l'énergie est une fonctionnelle de la densité. Par conséquent, à une densité électronique

"fausse" correspond une énergie supérieure à l'énergie de l'état fondamental "vrai". La détermination de l'énergie totale du système peut ainsi s'obtenir par une méthode auto-cohérente.

Cycle auto-cohérent / Relaxation structurale.

L'intérêt majeur du code VASP est de pouvoir effectuer une relaxation de la structure, c'est à dire de pouvoir minimiser les forces exercées sur les atomes. Il est alors possible de comparer les énergies de différents systèmes après relaxation et de déterminer lequel est le plus stable. Pour ce faire la méthode auto-cohérente comporte deux cycles de calculs : le cycle électronique et le cycle atomique.

Le point de départ du cycle électronique est la structure affinée par DRX (maille + motif + position atomiques). La première étape est le calcul du *Potentiel Extérieur* et du *Potentiel Coulombien* à partir de la somme des densités électroniques initiales. La seconde étape inclut le *Potentiel d'Echange et Corrélation* pour construire l'opérateur Hamiltonien. L'étape suivante est la résolution de l'équation de Schrödinger via les équations de la théorie DFT suivi de la projection des fonctions d'ondes électroniques calculées sur la zone de Brillouin. Si la fonctionnelle de la densité n'indique plus de variation, ceci signifie que le système est décrit de manière réaliste et le cycle électronique est stoppé. Sinon, la densité électronique finale est mélangé à la densité électronique initiale, et un nouveau cycle électronique recommence. Une fois le cycle électronique convergé, l'énergie totale peut être calculée. Cette énergie est associée à un *Potentiel Extérieur* précis, lui-même dépendant des positions atomiques de départ [122].

Le cycle atomique, *i.e.* la relaxation de la structure, peut alors commencer. En effet, il est possible d'estimer les forces exercées sur chaque atome. De nouvelles positions atomiques sont déterminées pour minimiser ces forces et un nouveau cycle électronique est effectué. La succession des cycles est effectuée jusqu'à ce que le critère de convergence des forces soit atteint (aucune force exercée sur chaque atome n'excède ce critère). Ce critère a été fixé à 0,03 eV/Å lors de nos calculs.

Convergence des calculs et matériel utilisé.

Lors du cycle électronique, la description exacte de la densité électronique, et donc l'obtention de l'énergie totale de l'état fondamental "vrai", au sein de la maille, nécessite un nombre infini d'ondes planes. Toutefois, à partir d'un nombre suffisamment élevé d'ondes planes employé, l'énergie calculée converge. Ce critère (nombre d'onde plane) est implémenté dans le code VASP via une énergie de coupure ($E_{Coup.}$). Dans le cas des systèmes étudiés dans cette thèse, une énergie de coupure de 500 eV a été choisie, permettant d'assurer la convergence de nos calculs (tableau 3.2). Les fonctions d'ondes

électroniques étant connues dans la maille élémentaire, la périodicité du système est mise à profit pour calculer la dispersion de l'énergie dans la zone de Brillouin. Il est ainsi nécessaire de décrire l'espace réciproque par un nombre de points k suffisants pour que l'énergie du système converge vers l'énergie théorique. L'étude de nos systèmes montre que l'énergie totale varie très peu pour une grille allant de 1 à 14 points k (tableau 3.2). L'ensemble de nos travaux ont ainsi été réalisés avec une grille de 1 point k , ce qui permet également de réduire le temps de calculs.

Les calculs ont en majorité été effectués au Centre de Calcul Intensif des Pays de Loire (CCIPL) doté d'un noeud constitué de 32 processeurs (type EV7, cadencé à 1,15 GHz) géré par une baie de stockage SAN HP de 64 GB de mémoire RAID. Le temps de calcul d'une relaxation structurale réalisée sur 8 processeurs était d'environ 5 heures.

$E_{Coup.}$	Energie (eV)	Nombre de points k	Energie (eV)
300	-836,041	1	-824,685
400	-826,315	2	-824,958
500	-824,685	4	-824,957
600	-824,982	14	-824,957

TABLE 3.2 – Test de convergence des relaxations structurales avec VASP sur la structure BASO.

Chapitre 4

Structure et stœchiométrie des phases $(\text{Ba,Sr})_{13-x}\text{Al}_{22-2x}\text{Si}_{10+2x}\text{O}_{66}$

4.1 Structure et formulation

4.1.1 Compositions chimiques synthétisées

Les premières tentatives de synthèses visaient l'obtention du matériau référencé par Gebert, $\text{Ba}_{13}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}$, en partant des précurseurs pesés en proportions stœchiométriques [110]. Après les deux cycles de broyage et traitement thermique décrits en chapitre 3, la diffraction des rayons X de ces composés a montré la présence majoritaire de la phase BASO mais également du sous-produit BaAl_2O_4 . Oehlschlegel *et al.* ayant mis en avant la capacité de la phase BaAl_2O_4 à réagir avec la silice pour former la phase BASO [111], nous avons décidé d'ajouter un surplus de silice à la stœchiométrie initiale. Quatre nouvelles compositions avec des ratios molaires Al/Si de 2,00(22/11,0), 1,91(22/11,5), 1,83(22/12,0) et 1,76(22/12,5) ont ainsi été préparées.

Pour les compositions Al/Si = 1,76 et 2,00, la phase BASO est systématiquement accompagnée des phases BaAl_2O_4 et $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Pour le ratio Al/Si = 1,91, la présence de la phase BaAl_2O_4 a été quantifiée par affinement Rietveld à environ 2,5% (massique). Toutefois, pour cette composition, la proportion de sous-produit BaAl_2O_4 diminue lorsque l'euporium est introduit en substitution du baryum (tableau 4.1) et devient inexistante au-delà d'un taux de dopage supérieur à 2%. Finalement, les produits pulvérulents non dopés à l'euporium et monophasés ne furent obtenus que pour le ratio Al/Si égal à 1,83. Par la suite, seules les deux dernières compositions Al/Si = 1,91 et 1,83 seront étudiées et seront respectivement notées P-BASO et R-BASO.

Al/Si = 1,91	Taux d'euporium				
	0,00	0,25	0,50	1,00	2,00
BaAl ₂ O ₄ (%)	2,5	0,5	1,3	1,2	0

TABLE 4.1 – Pourcentage massique de phase BaAl₂O₄ pour la composition avec excès de silice Al/Si = 1,91 (synthèse sous atmosphère réductrice).

4.1.2 Caractérisation structurale et analyses chimiques

L'impossibilité d'obtenir le produit BASO monophasé avec la stœchiométrie initialement proposée par Gebert nous a incité à vérifier le modèle structural [110]. Dans un souci de clarté, nous présenterons, dans un premier temps, une description détaillée de la structure proposée par Gebert. Par la suite, nous validerons expérimentalement ce modèle structural et en étudierons de manière plus approfondie la stœchiométrie.

Description structurale.

La possibilité d'éliminer le sous-produit BaAl₂O₄ par addition de silice, laisse entrevoir une relation directe entre les structures des phases BaAl₂O₄ et BASO. Ces deux structures sont représentées en figure 4.1.

La phase BaAl₂O₄ de groupe d'espace P6₃ est composée d'un squelette de tétraèdres d'aluminium [AlO₄]⁵⁻ reliés par leurs sommets (figure 4.1a). Cet arrangement non compact laisse de larges canaux dans les trois directions de l'espace dans lesquels viennent s'insérer les cations plus volumineux de baryum. Les paramètres de maille de cette phase sont $a=10,47\text{\AA}$ et $c=8,8190\text{\AA}$ (ICSD 10036). Les cations de baryum occupent deux sites cristallographiques distincts de coordinence 9 et 8 (positions de Wyckoff 2a et 6c respectivement) et sont pleinement occupés. Une maille contient huit unités formulaires. En figure 4.1a est représentée la maille doublée suivant l'axe c de la phase BaAl₂O₄.

La phase BASO, telle que publiée par Gebert, est illustrée en figure 4.1b [110]. La phase cristallise dans un système hexagonal de groupe d'espace P6₃ dont les paramètres de maille sont $a=18,606\text{\AA}$ et $c=8,962\text{\AA}$. La structure se compose de tétraèdres d'aluminium [AlO₄]⁵⁻ et de tétraèdres de silicium [SiO₄]⁴⁻ partageant leurs sommets. L'arrangement est ici plus distordu que pour la phase BaAl₂O₄. Une maille contient 32 tétraèdres appartenant à huit sites cristallographiques distincts, ainsi que trois types de baryum Ba1, Ba2 et Ba3 de coordinence 8, 7 et 9 (positions de Wyckoff respectives 6c, 6c et 2b). La formulation Ba₁₃Al₂₂Si₁₀O₆₆, proposée par Gebert, est issue d'un taux d'occupation partiel (0,5) du site Ba3.

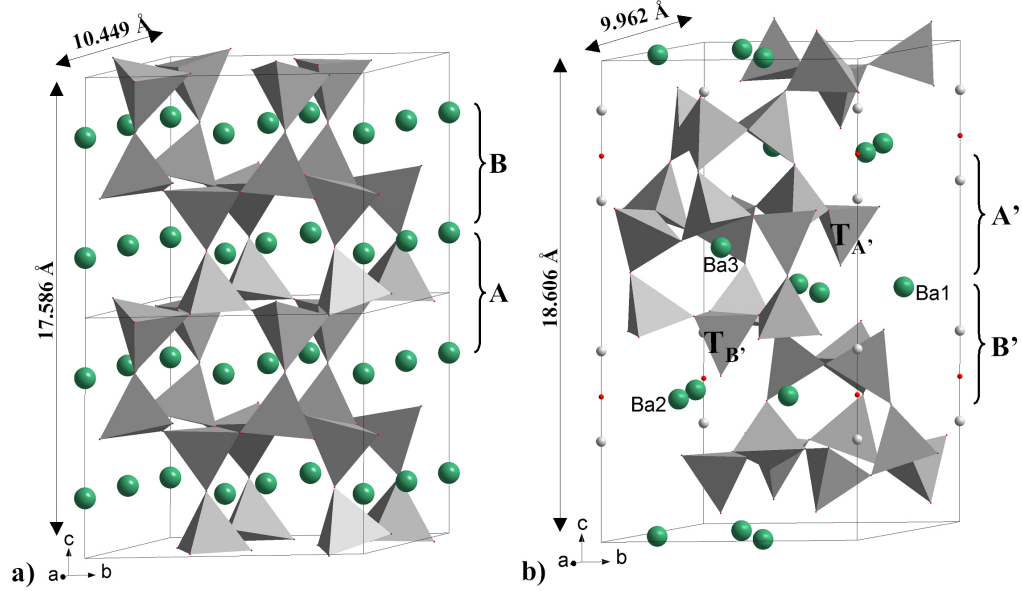


FIGURE 4.1 – a) Supermaille $a \times a \times 2c$ de la structure BaAl_2O_4 et b) structure $\text{Ba}_{13}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}$ proposée par Gebert [110].

Relation entre les phase BaAl_2O_4 et BASO.

En doublant le paramètre de maille c de la structure BaAl_2O_4 , nous obtenons une supermaille contenant 16 unités formulaires, soit une stœchiométrie $\text{Ba}_{16}\text{Al}_{32}\text{O}_{64}$. Nous pouvons remarquer ici le premier lien avec la structure BASO puisque nous retrouvons les 32 tétraèdres formant le squelette de la structure $\text{Ba}_{13}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}$ proposée par Gebert. En revanche, le remplacement de 10 tétraèdres de silicium en lieu et place de 10 tétraèdres d'aluminium nécessite une diminution du nombre de charges positives par respect de l'électroneutralité. Ce rééquilibrage s'effectue par une diminution du nombre de sites de baryum disponible suivant l'équilibre :



et mène donc à une composition $\text{Ba}_{11}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{64}$. Vis-à-vis de la stœchiométrie annoncée $\text{Ba}_{13}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}$, il manque alors deux atomes d'oxygènes. La présence dans la structure BASO de quatre tétraèdres, dont un sommet est libre, permet de recouvrir la stœchiométrie visée. En effet, la rupture d'une liaison T–O–T (T=Al ou Si) en deux liaisons T–O crée deux tétraèdres non-pontants et un *nouvel* atome d'oxygène. Les tétraèdres non-pontants de la structure BASO se trouvent sur deux sites cristallographiques de multiplicités 2a chacun et sont notés $\text{T}_{\text{A}'}$ et $\text{T}_{\text{B}'}$ en figure 4.1b.

En plus de cette filiation entre les stœchiométries des deux phases, nous avons décrit un chemin imaginaire qui permet de passer d'une phase à l'autre [123]. La structure BaAl_2O_4 peut être décrite comme un empilement de deux couches $\frac{2}{\infty}[\text{Al}_8\text{O}_{12}]$ dénommées A et B (figure 4.1a). La projection suivant l'axe c des couches A et B est représentée en figures 4.2a et 4.2c. Ces deux couches sont l'image l'une de l'autre par l'opération de symétrie 6_3 . Chacune de ces couches peut également être décomposée en deux sous-couches $\frac{2}{\infty}[\text{Al}_4\text{O}_8]^{4-}$. Ces sous-couches sont elles-mêmes formées de quatre tétraèdres qui dans un cas pointent vers la direction $-c$ et dans l'autre cas dans la direction $+c$. Elles sont différenciées par leur couleur en figure 4.2a et 4.2c (A : jaune et marron, B : bleu et vert).

De la même manière, nous avons décomposé la structure BASO en deux couches A' et B' projetées suivant l'axe c en figure 4.2b et f. Le passage de la couche A de BaAl_2O_4 à la couche A' de BASO s'effectue simplement par une rotation des tétraèdres suivant les flèches indiquées en figure 4.2a. En revanche, la comparaison des deux couches B et B' montre que le nombre de tétraèdres dans les sous-couches bleues et vertes de BASO n'est plus de 4 mais de, respectivement, 5 et 3. Par conséquent, la filiation entre les deux couches est plus complexe que précédemment et peut être décrite via les opérations suivantes. Tout d'abord, un tétraèdre est retiré de la sous-couche verte de BaAl_2O_4 (figure 4.2d). Ce retrait a pour effet de rendre non pontant le tétraèdre qui lui était lié, soit le tétraèdre $T_{A'}$. La structure est ensuite "relaxée" autour du vide créé suivant les flèches indiquées en figure 4.2d. Ce réarrangement donne lieu en particulier à un conglomerat $[\text{Al}_3\text{O}_9]^{9-}$ de trois tétraèdres bleus. Le tétraèdre vert retiré est remplacé dans un espace vide de la sous-couche bleue, comme illustré en figure 4.2e. Le second site de tétraèdres non pontant $T_{B'}$ est ainsi créé. Le nombre total de tétraèdres est conservé et la couche B' de BASO est obtenue (4.2f).

En outre, le remplacement de tétraèdres d'aluminium par des tétraèdres plus petits de silicium dans la phase BASO ainsi que la diminution du nombre de sites de baryum explique la diminution du volume de $1674,4 \text{ \AA}^3 (= 837,2 \times 2)$ à $1599,2 \text{ \AA}^3$. Néanmoins, cette réduction du volume n'est pas isomorphe puisque les paramètres de mailles a et b ont diminué tandis que le paramètre de maille c (à comparer avec $2c$ de BaAl_2O_4) a lui augmenté. La projection de la couche B' suivant l'axe b en figure 4.3 met en relief un décalage selon c de l'un des tétraèdres, en l'occurrence $T_{B'}$, vis-à-vis du reste de la sous-couche bleue. Cette translation est assurément due à la plus grande densité de tétraèdres dans cette sous-couche (5 au lieu de 4) et pourrait expliquer, en partie, l'allongement du paramètre de maille c .

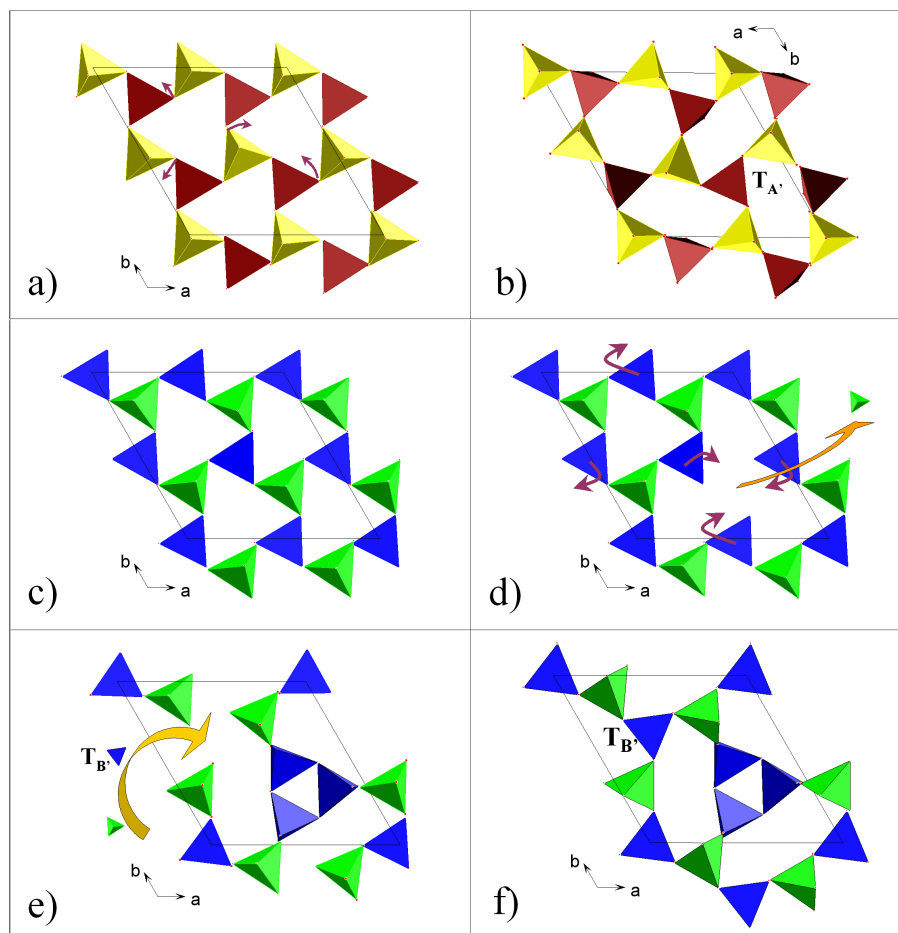


FIGURE 4.2 – (a) Couche A de BaAl_2O_4 . Les flèches indiquent les rotations à appliquer aux sommets des tétraèdres pour obtenir (b) la couche A' de BASO. (c) Couche B de BaAl_2O_4 , (d) dans laquelle un tétraèdre de la sous-couche verte est retiré et les rotations des tétraèdres bleus suivent les flèches. (e) Après réarrangement des sous-couches, le tétraèdre retiré est remplacé dans la sous-couche bleue ce qui permet d'obtenir (f) la couche B' de BASO.

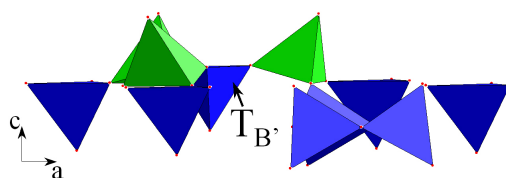


FIGURE 4.3 – Couche A' de la structure BASO.

Détermination structurale et Stœchiométrie de BASO.

Le nombre de sites de baryum disponibles dans la structure ainsi décrite est de 14 ($6c(\text{Ba1}) + 6c(\text{Ba2}) + 2b(\text{Ba3})$). La composition annoncée inclut donc une occupation partielle de l'un des sites du baryum. L'affinement réalisé sur monocristal par Gebert a conduit à un taux d'occupation de 33% pour le site Ba3, correspondant à une formulation en $\text{Ba}_{12,66}$. Pourtant, malgré les résultats expérimentaux, Gebert a proposé la formulation référencée $\text{Ba}_{13}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}$. C'est précisément cet écart entre l'affinement et la stœchiométrie proposée qui nous a conduit à vérifier le modèle structural de Gebert.

Tout d'abord, la probable occupation partielle du site Ba3 peut laisser supposer l'existence d'une surstructure. Dans le but de vérifier ce point, la diffraction électronique le long de différents axes de zone a été entreprise. Les clichés expérimentaux sont comparés aux clichés simulés avec le modèle structural de Gebert en figure 4.4. D'une part, il apparaît une bonne coïncidence entre les deux clichés et, d'autre part, les paramètres de maille obtenus après reconstruction du réseau réciproque ($a = 10,1\text{\AA}$, $b = 10,0\text{\AA}$, $c = 18,5\text{\AA}$, $\alpha = 91^\circ$, $\beta = 89^\circ$ et $\gamma = 119^\circ$) sont très proches de ceux publiés par Gebert aux erreurs de mesures près. Par conséquent, la phase BASO cristallise bien dans le système hexagonal. Enfin, les taches expérimentales ne se trouvant pas sur les clichés calculés sont dues à de la double diffraction causée par une trop grande épaisseur de l'échantillon. L'existence d'aucune surstructure n'est donc finalement mise en évidence.

L'affinement Rietveld a été mené en partant du modèle structural proposé par Gebert sur les diagrammes RX des deux composés R-BASO et P-BASO non dopés. Les résultats sont reportés en figure 4.5 et tableau 4.2. Les facteurs Rwp sont de l'ordre de 6,5% et les calculs des cartes de Fourier différence conduisent à des résidus électroniques proches de $1\text{ e}^-/\text{\AA}^3$ (tableau 4.2). Compte tenu du grand nombre de pics de diffraction, ces résidus d'affinement et de densité électronique sont suffisamment faibles pour attester de la justesse de la structure, et ce d'autant plus que les paramètres fondamentaux ont été employés pour réaliser l'affinement¹. De plus, aucun élargissement des pics n'est apparu ce qui souligne des tailles de cristallites élevées. D'après la résolution de notre diffractomètre, les tailles de cristallites sont ainsi supposées supérieures à 2000 Å. L'asymétrie des pics atteste, quant à elle, d'un fort taux de microdéformations d'environ 20%. Ces contraintes résultent très probablement d'un désordre Al/Si, deux éléments indiscernables par DRX, mais également du taux d'occupation partiel du site Ba3 : 0.17 et 0.22 pour, respectivement, les compositions R et P-BASO. Ces taux d'occupa-

1. L'usage des paramètres fondamentaux implique des règles strictes dans la génération des profils. Il y a donc moins de facilité à "coller" au profil mais on gagne en sens physique.

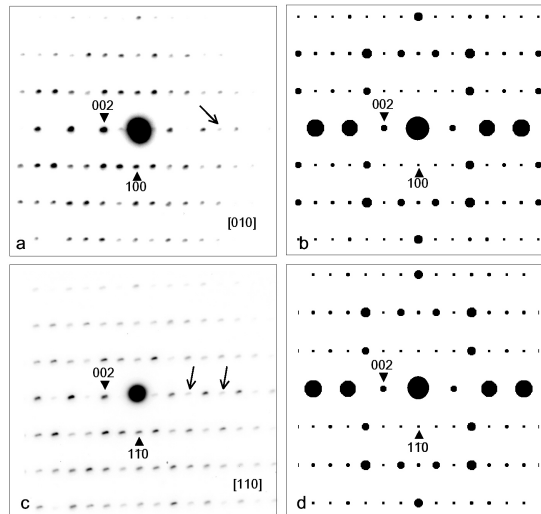


FIGURE 4.4 – Clichés de diffraction électronique (a) expérimentaux et (b) simulés de BASO le long de l'axe de zone $[010]$, et (c), (d) de l'axe de zone $[110]$. Les flèches indiquent les taches de double diffraction. La simulation fut effectuée à partir de la structure de Gebert.

tion conduisent à des formulations $\text{Ba}_{12,34}\text{T}_{32}\text{O}_{66}$ et $\text{Ba}_{12,44}\text{T}_{32}\text{O}_{66}$, soient des taux de baryum légèrement inférieurs à celui issu de l'affinement réalisé par Gebert ($\text{Ba}_{12,66}$). En conclusion, le modèle structural de Gebert avec occupation partielle du site Ba3 est validé. En revanche, la stœchiométrie $\text{Ba}_{13}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}$ semble définitivement réfutée.

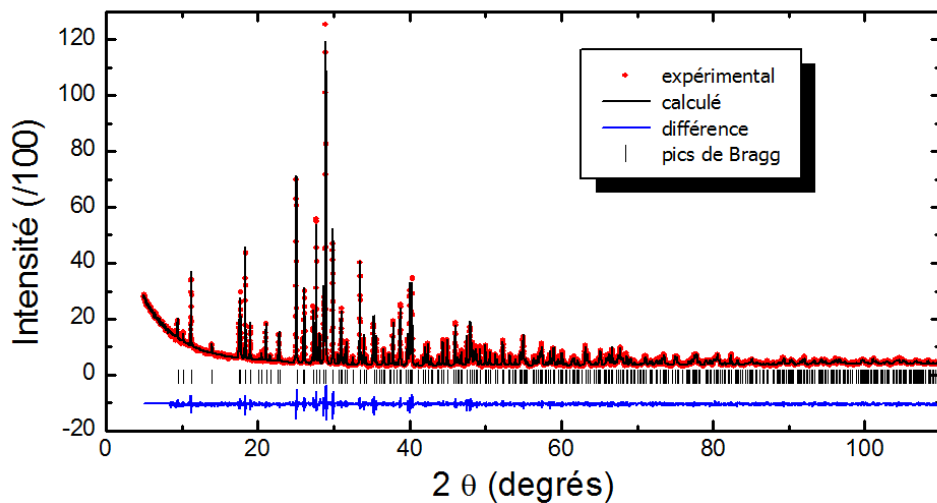
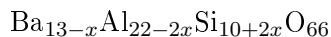


FIGURE 4.5 – Affinement Rietveld du diagramme RX du composé R-BASO.

	R-BASO	P-BASO
BaAl ₂ O ₄ (%wt)	0	2.5
Rwp (%) / facteur de Berar	6.80 / 1.80	6.26 / 1.88
a / c (Å)	9.9624(9) / 18.6065(2)	9.9635(9) / 18.6206(2)
$U(\text{Ba}) / U(\text{Al/Si})$	0.0084(7) / 0.0010(16)	0.0151(6) / 0.0028(15)
$U(\text{O})$	0.004(2)	0.011(2)
SOF(Ba3)	0.168(7)	0.223(6)
Ba/unité formulaire	12.34(2)	12.44(2)
Microdéformations (%)	20 (1)	25 (1)
Fourier : min. et max. densité (Electron/Å ³)	-1.00 (sur Ba2) +0.50	-1.04 (sur Ba2) +0.59

TABLE 4.2 – Résultats de l’affinement sur poudre des échantillons R-BASO et P-BASO (Rwp = facteur de résidu, U (Å²) = paramètre de déplacement atomique, SOF = taux d’occupation du site).

Nous avons vu avec l’équilibre 4.1 que le remplacement de tétraèdres d’aluminium par des tétraèdres de silicium peut être à l’origine des lacunes de baryum. En ce sens, nous pouvons proposer une formulation générale de la phase BASO :



Les valeurs de x peuvent être déduites de l’affinement Rietveld du taux de Ba. Pour les compositions R-BASO et P-BASO, nous obtenons $x = 0,66$ et $x = 0,56$. Nous constatons ainsi qu’un enrichissement en silicium, (passage de la composition P- à R-BASO) s’accompagne effectivement d’une diminution du taux final de baryum. Il est à noter que cette diminution est probablement à l’origine de la contraction de la maille : le paramètre de maille c de la composition R-BASO est significativement inférieur à celui de la composition P-BASO (tableau 4.2).

Les compositions issues de l’affinement et de la formulation générale sont reportées au sein du tableau 4.3 et sont comparées à celles introduites lors de la synthèse. Ces dernières ont ici été ajustées de sorte que le total molaire Al+Si soit égal au nombre de sites tétraédriques, soit 32. Les deux compositions, introduite et affinée, concordent relativement bien pour le matériau R-BASO ce qui explique l’obtention d’un produit monophasé. En revanche pour P-BASO, les deux compositions sont plus éloignées et ceci pourrait expliquer la présence de la phase BaAl₂O₄ observée par DRX (tableau 4.1). De surcroît, les densités théoriques calculées à partir des formulations affinées, de 3,77 et 3,78 pour les produits R- et P-BASO, sont en parfait accord avec les densités mesurées par pycnométrie, respectivement 3,77 et 3,77.

La concordance des formulations visées lors de la synthèse, issues des affinements

Composition	R-BASO	P-BASO
Synthèse (Visée)	$\text{Ba}_{12,27} \underbrace{\text{Al}_{20,72}\text{Si}_{11,28}}_{x=0,64} \text{O}_{66,39}$	$\text{Ba}_{12,95} \underbrace{\text{Al}_{21,04}\text{Si}_{10,96}}_{x=0,48} \text{O}_{66,43}$
DRX (Affinée)	$\text{Ba}_{12,34(2)} \Rightarrow x = 0,66(1)$ $\text{Ba}_{12,34}\text{Al}_{20,68}\text{Si}_{11,32}\text{O}_{66}$	$\text{Ba}_{12,44(2)} \Rightarrow x = 0,56(1)$ $\text{Ba}_{12,44}\text{Al}_{20,88}\text{Si}_{11,12}\text{O}_{66}$

TABLE 4.3 – Formulations introduite lors de la synthèse et déduite de l’affinement Rietveld des diagrammes de DRX.

Rietveld et des mesures de densité, permettent de valider la formulation générale $\text{Ba}_{13-x}\text{Al}_{22-2x}\text{Si}_{10+2x}\text{O}_{66}$. Plus spécifiquement, les résultats indiquent une cristallisation de la phase pour une valeur de x d’environ 0,65. Cette stœchiométrie ne semble pas figée puisque le monocristal de Gebert présentait une valeur de x de 0,34. La voie de synthèse et le mode de croissance peuvent être à l’origine de ces écarts.

Rapport et ordre aluminium/silicium.

Les calculs des valences de Brown des environnements tétraédriques des structures P- et R-BASO sont reportés dans le tableau 4.4. Les 32 tétraèdres de la structure BASO sont issus de 8 sites cristallographiques distincts notés T_1, T_2, \dots, T_8 . Les deux tétraèdres non-pontant $T_{A'}$ et $T_{B'}$ correspondent respectivement aux tétraèdres T_1 et T_3 . D’après le calcul de valence de Gebert, les tétraèdres T_1, T_2 et T_3 sont attribués à du silicium tandis que les tétraèdres T_4 à T_8 sont associés à de l’aluminium. Nos affinements tendent également vers cette solution puisque les trois tétraèdres T_1 à T_3 possèdent les valences les plus élevées (de 3,4 à 3,8). En particulier, les tétraèdres non-pontant T_1 et T_3 possèdent des valences de Brown très proches de 4 (3,8). Ces deux sites sont donc semble-t-il occupés majoritairement par des tétraèdres de silicium. Ces calculs sont par ailleurs en parfait accord avec des mesures de RMN effectuées sur les structures gehlenite $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ et melilite $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ [124]. Ces dernières ont démontré l’occupation préférentielle du silicium sur les tétraèdres non-pontant dans ces aluminosilicates. La plus grande force de la liaison Si–O, vis-à-vis de la liaison Al–O, est probablement à l’origine de cette localisation préférentielle.

Pour les sites T_4 à T_8 , les valences de Brown sont comprises entre 2,6 et 3,5 ce qui confirme l’attribution de ces sites à des tétraèdres d’aluminium. Toutefois, à la vue des formulations proposées pour BASO le rapport molaire Al/Si est assurément supérieur à 22/10. Par conséquent, ces derniers sites sont très probablement partiellement occupés par du silicium, ce qui ne peut pas être nécessairement confirmé par le calcul des valences de Brown. Seule la RMN peut permettre d’affiner la connaissance de l’ordre Al/Si.

Quelques mesures de la RMN du silicium et de l'aluminium furent entreprises,² mais ces dernières se sont avérées difficilement exploitables. En effet, la présence de huit sites cristallographiques tétraédriques, avec une substitution partielle Al/Si toujours envisageable (aussi faible soit-elle), et une occupation partielle du site Ba3 engendrent une multitude d'environnements chimiques différents. Ces inhomogénéités provoquent un élargissement du signal de RMN et il devient difficile d'interpréter les données.

Site	Attribution ICSD 2940	Multiplicité du site	Valence		Connectivité
			R-BASO	P-BASO	
T ₁ -T _{B'}	Si	2	3,80	3,70	T ₅ T ₅ T ₅ (Ba2)
T ₂	Si	6	3,45	3,39	T ₄ T ₄ T ₅ T ₇
T ₃ -T _{A'}	Si	2	3,80	3,60	T ₄ T ₄ T ₄ (Ba1)
T ₄	Al	6	3,23	3,26	T ₂ T ₂ T ₃ T ₈
T ₅	Al	6	2,59	2,68	T ₁ T ₂ T ₆ T ₆
T ₆	Al	2	2,92	3,50	T ₅ T ₅ T ₅ T ₇
T ₇	Al	2	3,30	2,80	T ₂ T ₂ T ₂ T ₆
T ₈	Al	6	3,10	3,23	T ₈ T ₈ T ₄ T ₅

TABLE 4.4 – Valences de Brown des environnements tétraédriques au sein de la structure BASO issue des affinements Rietveld.

4.2 Substitution du baryum

De par leur comportement chimique, et dans une moindre mesure la similarité de leurs rayons ioniques (tableau 4.5), l'euporium II ou III, le strontium et le calcium peuvent *a priori* se substituer au baryum au sein de la phase BASO. Par la suite, les compositions notées BASO:X%Eu furent préparées en substituant X% de moles de Ba par autant de moles de Eu (chapitre 3). De même, les phases substituées au calcium et strontium et dopées avec l'euporium seront notées Ca- et Sr-BASO:X%Eu.

En premier lieu, les quelques tentatives de substitution du baryum par le calcium n'ont pas conduit à des composés monophasés. Nous reportons donc ici uniquement les résultats des substitutions à l'euporium et au strontium.

4.2.1 Dopage à l'euporium

Pour les synthèses effectuées sous *atmosphère réductrice*, le baryum a été substitué par l'euporium pour chacun des échantillons P- et R-BASO. Les analyses chimiques EDX

2. Remerciement à l'ingénieur de recherche de l'IMN Michael Paris pour ces mesures

Coordinnence	Ba ²⁺	Sr ²⁺	Ca ²⁺	Eu ²⁺	Eu ³⁺
6	1,35	1,18	1,00	1,17	0,95
8	1,42	1,26	1,12	1,25	1,07
10		1,36	1,23	1,35	
12	1,61	1,44	1,34		

TABLE 4.5 – Rayons ioniques [125, 126].

reportées dans le tableau 4.6 montrent que le taux d’euporium mesuré est très proche de celui inséré.

R-BASO:Eu		P-BASO:Eu	
Eu inséré	Eu mesuré	Eu inséré	Eu mesuré
2	1,7(5)	2	2,2(4)
4	3,5(8)	4	3,9(5)
8	7,2(9)	8	7,6(9)

TABLE 4.6 – Taux d’euporium inséré et mesuré par EDX pour les compositions R-BASO:Eu et P-BASO:Eu.

Nous avons vu précédemment que les composés P-BASO:Eu ne sont pas obtenus monophasés pour des taux d’euporium inférieurs à 2% (tableau 4.1). La limite haute de la substitution a, quant à elle, été évaluée à un taux de dopage d’environ 16%. En revanche, les composés R-BASO:Eu sont monophasés pour des taux compris entre 0 et approximativement 12%.

Les affinements des diagrammes RX montrent la décroissance des paramètres de maille avec l’augmentation du taux de dopage par l’euporium (figure 4.6). Cet effet, en accord avec la loi de Vegard, résulte simplement du plus petit rayon ionique de l’euporium vis-à-vis du baryum.

Pour les synthèses effectuées sous *atmosphère oxydante*, l’euporium a été inséré uniquement dans la composition R-BASO. Le produit est alors monophasé pour des taux compris entre 0 et 1%. Le plus faible intervalle de solution solide montre la difficulté d’introduire de l’euporium au degré d’oxydation III sans l’ajout d’élément compensateur de charge.

4.2.2 Substitution par le strontium.

L’ensemble des produits Sr-BASO:1%Eu furent obtenus monophasés pour un taux de Sr allant de 10% à 60% et un ratio Al/Si correspondant à la formulation P-BASO. Les affinements des diagrammes RX de ces composés mettent en exergue une décroissance

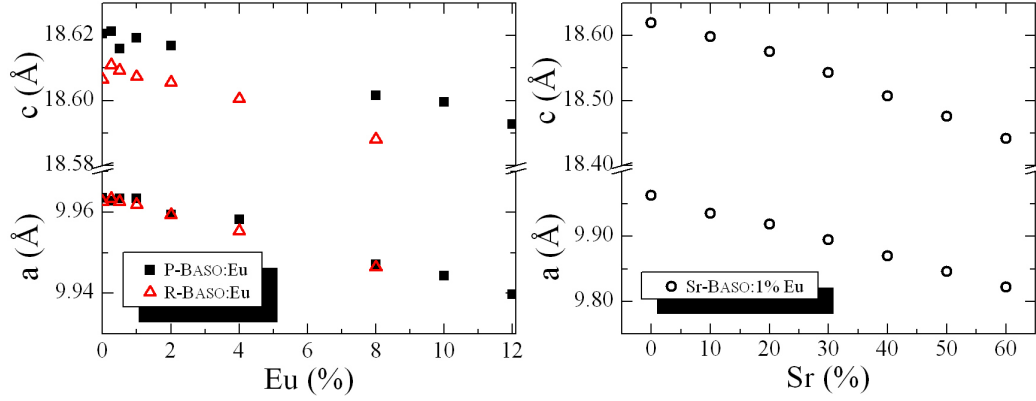


FIGURE 4.6 – Paramètres de maille des composés R-BASO :Eu (\triangle), P-BASO:Eu (\blacksquare) et Sr-BASO:1%Eu (\circ).

des paramètres de maille lorsque le taux de Sr augmente (figure 4.6). En accord avec la loi de Vegard, ceci indique une substitution effective du baryum par le strontium dans le système Sr-BASO.

De surcroît, les matériaux contenant une proportion de strontium supérieure à 60% furent toujours accompagnés des phases $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ et $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$. Néanmoins, la tentative de synthèse de la phase au strontium (soit en substituant l'intégralité du précurseur BaCO_3 par SrCO_3) a mis en évidence son existence comme l'atteste le diagramme en figure 4.7. Les paramètres de maille de la phase au strontium sont ainsi évalués à $a = 9,7185\text{\AA}$ et $c = 18,3534\text{\AA}$. Ces paramètres sont inférieurs à ceux du composé dopé à 60% (figure 4.6), ce qui permet de défendre l'existence d'une solution solide totale dans le système Sr-BASO. La formulation générale de la phase BASO dans le système binaire Sr-Ba peut alors s'écrire :

$$(\text{Ba}_{1-y}\text{Sr}_y)_{13-x}\text{Al}_{22-2x}\text{Si}_{10+2x}\text{O}_{66}.$$

Dès lors, la non obtention de la phase au strontium sans autres sous-produits cristallins peut avoir deux origines :

- le domaine thermodynamique de cristallisation de la phase SrASO n'est pas similaire à celui de la phase BASO. En effet, la phase SASO a tendance à disparaître au profit des phases $\text{Sr}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ et $\text{SrAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ lors du second traitement thermique.
- La stoechiométrie de la phase au strontium est différente de celle de la phase BASO, ce qui indiquerait l'existence d'une corrélation entre x et y .

Dans ce dernier cas, le taux d'occupation du site Ba3 doit également évoluer avec l'introduction de Sr. Malheureusement cette évolution ne peut pas être mesurée par affinement

Rietveld des produits mixtes Sr/Ba monophasés. En effet, la densité électronique mesurée par DRX sur le site Ba3 peut correspondre à de multiples combinaisons Ba + Sr + lacunes.

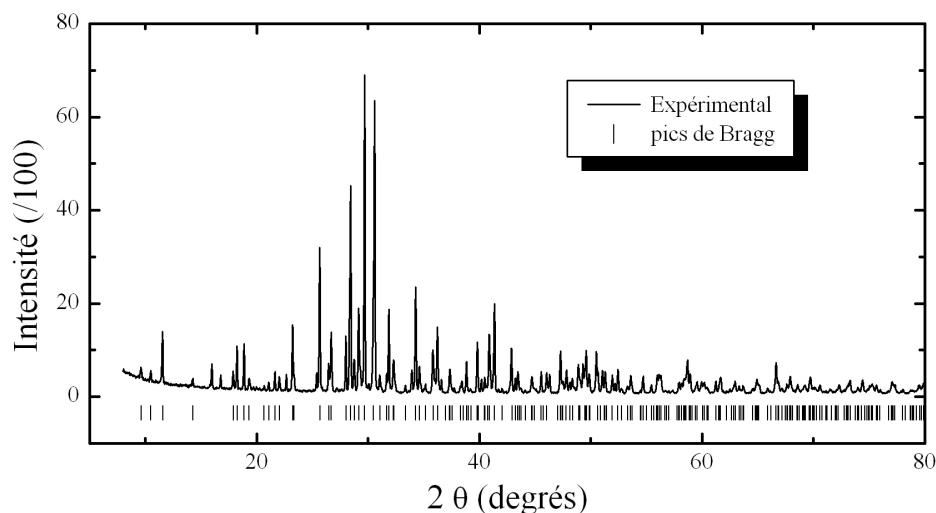


FIGURE 4.7 – Diagramme RX d’une tentative de synthèse de la phase SrASO. Les pics de Bragg correspondent à la structure de BASO avec les paramètres de mailles affinés de la phase au strontium.

4.3 Conclusions

La description structurale de la phase BASO a permis d’illustrer les filiations existant avec la structure de BaAl_2O_4 . L’étude structurale a confirmé la validité du modèle structural proposé par Gebert mais nous a ensuite conduit à proposer une composition différente, soit une formulation générale $\text{Ba}_{13-x}\text{Al}_{22-2x}\text{Si}_{10+2x}\text{O}_{66}$. Lors d’une synthèse par voie solide, la cristallisation de la phase BASO semble ainsi se réaliser avec une valeur de x d’approximativement 0,65. La sous-stœchiométrie en baryum s’établit alors par l’occupation partielle du site Ba3.

Les cations Ba^{2+} peuvent être substitués alternativement par Eu^{2+} , Eu^{3+} et Sr^{2+} comme l’attestent les lois de Vegard observées. En particulier, la phase au baryum forme une solution solide totale avec la phase au strontium. Toutefois, cette dernière n’a pas pu être préparée à l’état monophasé, probablement en raison d’une formulation ou / et d’un domaine thermodynamique de synthèse différents de ceux de la phase au baryum.

Chapitre 5

Propriétés de fluorescence des phases BASO:Eu

5.1 Fluorescence de BASO:Eu

L'intérêt majeur que nous avons porté à la famille de matériau BASO:Eu et ses dérivés au strontium provient de la fluorescence et phosphorescence blanche, respectivement sous et après illumination UV, de ces composés. A titre d'exemple, une photo du produit BASO:1.00%Eu synthétisé sous atmosphère réductrice et excité par une lampe au mercure à 254 nm est exposée en figure 5.1. L'obtention de manière aussi flagrante d'une émission blanche avec un seul matériau méritait toute notre attention. Nous caractériserons donc dans ce chapitre les propriétés de fluorescence de ces composés et tenterons d'en détailler les origines. Les propriétés de phosphorescence seront elles discutées plus en détail aux chapitres 7 et 8.

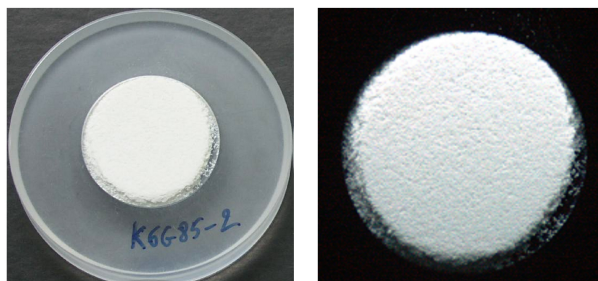


FIGURE 5.1 – Composé BASO:1.00%Eu sous forme pulvérulente à la lumière du jour, et à droite, sa fluorescence blanche sous excitation UV ($\lambda_{Exc.} = 254$ nm).

5.1.1 Caractérisation de la fluorescence de BASO:Eu

Les spectres d'émission réalisés à température ambiante aux longueurs d'onde d'excitation 278 et 324 nm du composé BASO:Eu0.04%Eu traité thermiquement sous atmosphère réductrice sont illustrés en figure 5.2. Les spectres s'étalent de 375 à 750 nm et recouvrent l'ensemble du spectre du visible ce qui explique la couleur blanche perçue. Néanmoins, deux bandes d'émission se distinguent. La première est centrée dans le bleu et son maximum se situe à 423 nm. La seconde émet dans le vert, son maximum étant placé à 531 nm. Nous nommerons par la suite chacune de ces bandes par leur "couleur" d'émission, c'est à dire la bande d'émission bleue (ou bande bleue) et la bande d'émission verte (ou bande verte).

Ces deux bandes d'émission proviennent sans ambiguïté de la transition radiative $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ de Eu^{2+} . Sur les produits peu dopés ($\leq 0.04\%\text{Eu}$) nous avons également constaté une légère bosse située vers 614 nm. Nous verrons plus tard que cette émission provient d'une transition $4f^7 \rightarrow 4f^7$ de Eu^{3+} prouvant que l'ensemble des activateurs n'ont pas été réduits. La présence conjointe de l'euporium aux degrés d'oxydation II et III, malgré des traitement thermiques en atmosphère réductrice, a également été révélée dans d'autres matrices par spectroscopie Mössbauer ou FT-IR [7, 83].

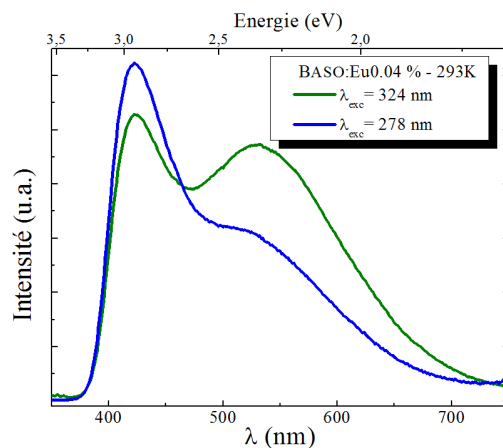


FIGURE 5.2 – Spectres d'émission de BASO:0.04%Eu ($\lambda_{Exc.} = 278$ et 324 nm, 293 K).

Les spectres d'excitation de BASO:0.04%Eu effectués à la température de l'azote liquide aux longueurs d'onde 415 et 535 nm sont représentés en figure 5.3. Le spectre d'excitation de l'émission à 415 nm met en évidence des structures aux longueurs d'onde 380, 345, 318, 302 et 279 nm. Le spectre d'excitation de l'émission verte, 535 nm, ne présente pas de structures mais des bandes. En particulier, un maximum à environ

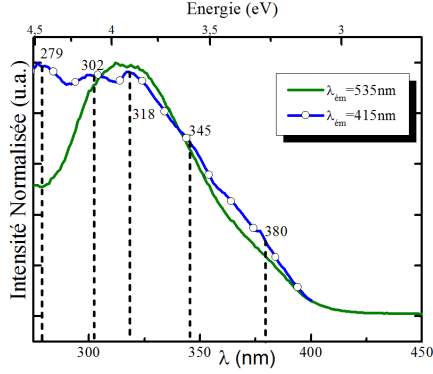


FIGURE 5.3 – Spectre d'excitation de BASO :0.04%Eu à 95 K.

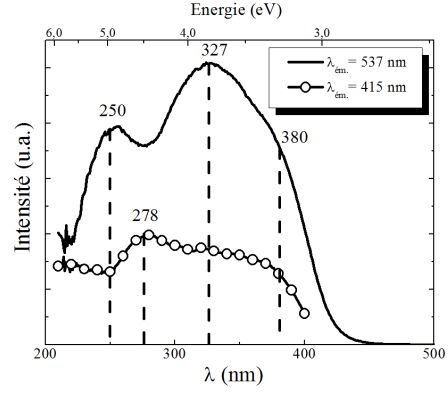


FIGURE 5.4 – Spectre d'excitation de BASO :2%Eu (293 K).

327 nm et un épaulement vers 380 nm se distinguent. De surcroît, des spectres d'excitation effectués aux basses longueurs d'onde sur le produit BASO:2.00%Eu mettent en valeur une bande d'excitation située à 250 nm pour l'émission verte (figure 5.4).

Si l'on se place dans l'approximation de Huang et Rhys, l'émission de l'euporium II doit posséder une distribution spectrale gaussienne (section 1.1). Les spectres d'émission des produits BASO:Eu ont ainsi été décomposés et affinés avec des fonctions gaussiennes. En dépit de l'apparence visuelle de deux bandes, la décomposition du spectre nécessite trois gaussiennes. La présence de ces trois émissions est en parfait accord avec l'existence de trois sites cristallographiques de baryum dans la structure BASO susceptibles d'accueillir l'euporium. A titre d'exemple, l'affinement du spectre d'émission de BASO :0.04%Eu acquis à 95 K est illustré en figure 5.5. En particulier, la bande bleue se décompose en deux gaussiennes centrées à 2,96 eV (419 nm) et 2,81 eV (442 nm), de largeurs à mi-hauteur 0,24 et 0,34 eV. La bande verte est, quant à elle, due à une seule émission centrée à 2,26 eV (549 nm) de largeur à mi-hauteur 0,59 eV. Nous nommerons ces trois émissions respectivement GA, GB et GC.¹ Chaque émission provient de la recombinaison radiative $4f^6(^6P_J)5d^1 \rightarrow ^8S_{7/2}$ de Eu^{2+} dans l'un des trois sites que l'on nommera respectivement EuA, EuB et EuC. La bande bleue est ainsi composée de GA et GB tandis que la bande verte est composée uniquement de l'émission GC. Nous noterons également que lors des affinements les intensités des émissions GA et GB sont corrélées, plus particulièrement lorsque l'intensité de la bande bleue est faible. Par conséquent, nous discuterons généralement des intensités de la bande bleue (GA+GB) et non pas de chacune des émissions qui la compose.

1. L'énergie d'émission décroît dans l'ordre GA, GB et GC.

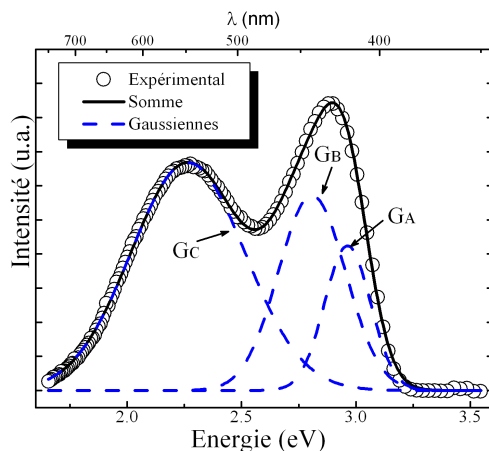


FIGURE 5.5 – Décomposition en trois gaussiennes du spectre d'émission de BASO:0.04%Eu ($\lambda_{Exc.} = 324$ nm, 95 K).

Les spectres d'excitation de l'émission à 535 nm, en figures 5.3 et 5.4, correspondent aux absorptions donnant lieu à l'émission de GC. Le spectre d'excitation de l'émission à 415 nm correspond, quant à lui, principalement aux absorptions induisant la bande GA. Les tentatives de mesures des spectres d'excitation de l'émission GB² n'a pas permis de révéler de nouveaux maxima d'absorption. Le spectre d'excitation de l'émission 415 nm est très probablement un mélange des absorptions de GA et GB sans que l'on puisse faire de distinction. De surcroît, le cadre de l'approximation de Huang-Rhys indique une symétrie miroir entre les spectres d'absorptions et d'émissions. En ce sens, les absorptions de la bande verte devraient présenter des largeurs élevées. C'est assurément la raison de l'absence de structures sur le spectre d'excitation de l'émission à 535 nm à l'inverse du spectre d'excitation de l'émission à 415 nm (figure 5.3).

Le recouvrement des trois émissions, de leurs absorptions respectives, ainsi que, nous le verrons plus tard, la présence de transferts d'énergie, ne permet pas d'effectuer de mesure précise du décalage de Stokes. Néanmoins, les résultats des décompositions peuvent être employés pour positionner les émissions. D'autre part, la première bande d'absorption se situe à environ 380 nm (3,27 eV) pour les trois émissions. Toutefois, le maximum d'excitation à 380 nm de l'émission GC sera ultérieurement attribué à une excitation par transferts d'énergie (donc une absorption via les centres bleus). Dans ce cas, nous pouvons évaluer le décalage de Stokes de l'émission verte GC via la bande à 327 nm (3,80 eV). Les valeurs approximatives des décalages de Stokes sont alors :

2. soit des spectres d'excitation de l'émission ≈ 440 nm.

- $3,27 - 2,96 = 0,30$ eV (2450 cm^{-1}) pour GA,
- $3,27 - 2,81 = 0,46$ eV (3690 cm^{-1}) pour GB et
- $3,80 - 2,26 = 1,53$ eV (12360 cm^{-1}) pour GC³.

Dans le cas de Eu^{2+} , la valeur du décalage de Stokes est fortement corrélée au décalage de Franck-Condon (FC). A la vue des décalages de Stokes des émissions GA, GB et GC, le décalage de FC doit donc croître à mesure que l'on passe du site EuA à EuB puis EuC. Cette supposition est en accord avec l'évolution des largeurs à mi-hauteur $H_A (= 0,24 \text{ eV}) < H_B (= 0,34 \text{ eV}) < H_C (= 0,59 \text{ eV})$ qui doivent augmenter à mesure que le décalage de FC croît (équation 1.12). Enfin, nous pouvons faire une approximation du positionnement de la ligne à zéro phonon suivant l'expression $E_0 = E_{Em.} + \Delta S_0/2$. L'ensemble des résultats sont ainsi résumés dans le tableau 5.1.

	E_0		ΔS_0	
	nm	eV	eV	cm^{-1}
GA	399	3,11	0,30	2450
GB	409	3,04	0,46	3690
GC	410	3,03	1,53	12360

TABLE 5.1 – Ligne à zéro phonon E_0 et décalage de Stokes ΔS_0 de BASO:0.04%Eu.

Les temps de vies de Eu^{2+} dans la phase BASO n'ont pas été déterminés avec précision. Nous avons néanmoins profité de la présence d'un appareillage à laser femtoseconde⁴ à l'IMN pour avoir une estimation des temps de vie. Les spectres d'émission transitoires du composé BASO:0.04%Eu ainsi acquis sont illustrés en figure 5.6. Le premier spectre (émission transitoire) représente l'intensité intégrée sur les 20 premières nanosecondes et le second l'intensité intégrée sur un temps d'intégration de l'ordre de la seconde. Le spectre transitoire est majoritairement composé de l'émission bleue. En revanche, lorsque l'émission est intégrée sur un temps plus long ($\approx 1 \text{ s}$), les bandes verte et bleue possèdent des intensités relatives similaires. Par conséquent, le temps de vie de l'état excité associé à l'émission GC doit être supérieur à ceux associés aux émissions GA et GB. Ce constat est en parfait accord avec les tendances relevées par Poort *et al.* : le temps de vie de Eu^{2+} augmente généralement avec le décalage de Stokes (figure 5.7) [25].⁵

Par référence aux mesures de Poort *et al.*, les temps de vie de l'état excité associé

3. A titre d'information, le décalage de Stokes de l'émission GC serait de $3,27 - 2,26 = 1,01$ eV (8100 cm^{-1}) si l'on prenait en compte une absorption à 380 nm. La ligne à zéro phonon serait alors située à environ 449 nm ($E_0 = 1,01 \text{ eV}$)

4. Remerciement à M. Eric Faulques pour ces mesures.

5. Cette augmentation est attribuée par Poort *et al.* à une diminution du couplage électronique $|\langle 4f || r || 5d \rangle|^2$ (confère équation 1.18).

aux émissions bleues GA et GB, dont les décalages de Stokes sont compris entre 2000 et 4000 cm^{-1} , doivent être compris entre 0,4 et 0,8 μs à température ambiante. Le temps de vie de l'état excité associé à l'émission verte GC, dont le décalage de Stokes est estimé à 8000 ou 12000 cm^{-1} , devrait, quant à lui, être de l'ordre de 0,9 à 5,4 μs (293 K).

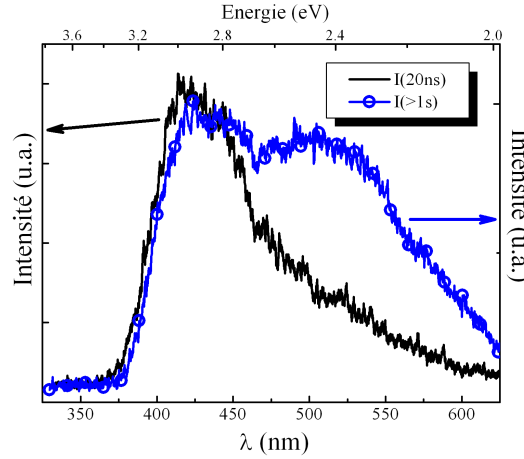


FIGURE 5.6 – Spectres transitoires de BASO:0.04%Eu intégrés sur un temps de 20 ns et 30 μs ($\lambda_{Exc.} = 265,55 \text{ nm}$, 293 K, laser femtoseconde).

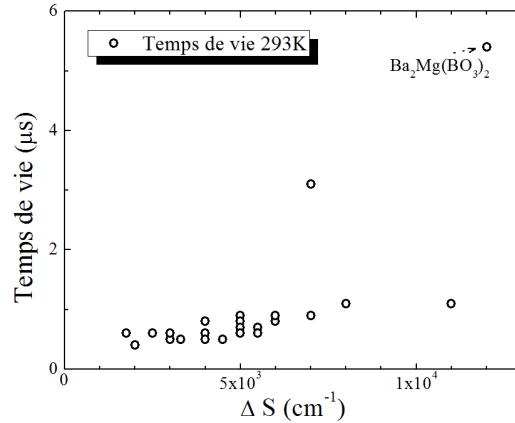


FIGURE 5.7 – Temps de vie de Eu^{2+} dans diverses matrices à 293 K [25].

5.1.2 Influence de la température

Les spectres d'émission de BASO:0.04%Eu réalisés aux températures comprises entre 293 et 503 K sont exposés en figure 5.8. Très clairement, l'intensité de fluorescence

diminue à mesure que la température augmente de par la croissance du flux de recombinaisons non radiatives. A température ambiante, le maximum d'intensité se positionne au niveau de la bande d'émission bleue. En revanche à haute température, le maximum d'intensité est situé au niveau de la bande d'émission verte (pour $\lambda_{Exc.} = 254$ nm).

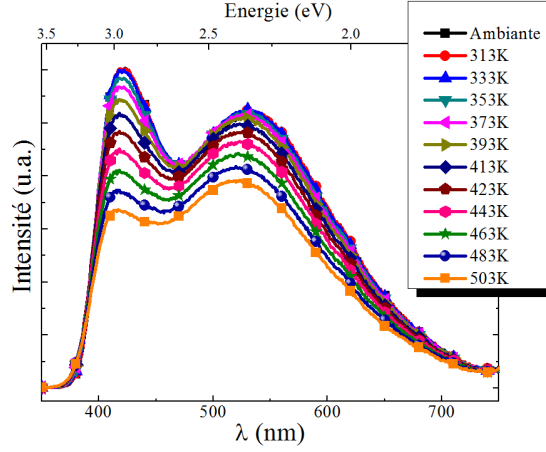


FIGURE 5.8 – Influence de la température sur le spectre de fluorescence du composé BASO:0.04%Eu ($\lambda_{Exc.} = 254$ nm).

Le résultat des décompositions en trois gaussiennes de chaque spectre est reporté sur la figure 5.9. En premier lieu, la position du maximum d'intensité des émissions GA, GB et GC se déplace vers les hautes énergies jusqu'à 450 K. Cette croissance de l'énergie d'émission avec la température est très probablement causée par l'expansion volumique du matériau. En effet, à cette dernière est associée un allongement des distances Eu–O ce qui peut générer une diminution de la force du champ cristallin et, par conséquent, une augmentation de l'énergie du plus bas niveau $4f^65d^1$ de Eu^{2+} . Le niveau interne $4f^7$ reste, quant à lui, peu altéré par cette modification du champ cristallin. Il en résulte ainsi une croissance de l'énergie d'émission. En second lieu, la largeur à mi-hauteur des trois gaussiennes augmente avec la température. Cet élargissement est provoqué par l'occupation d'un plus grand nombre de niveaux vibrationnels de l'état excité. Enfin, comme il a pu être constaté à la vue des spectres, les intensités intégrées de la bande bleue, représentée par GA+GB, et de la bande verte, identifiée par GC, diminuent globalement lorsque la température passe de l'ambiante à 503 K. Néanmoins, la décomposition fait apparaître un intervalle de température, de l'ambiante à 353 K, où l'intensité de l'émission verte stagne (voire augmente) légèrement. Selon toute vraisemblance, l'augmentation du taux de transferts d'énergie entre l'émission bleue et

l'émission verte compense ici l'extinction thermique de l'émission GC.⁶

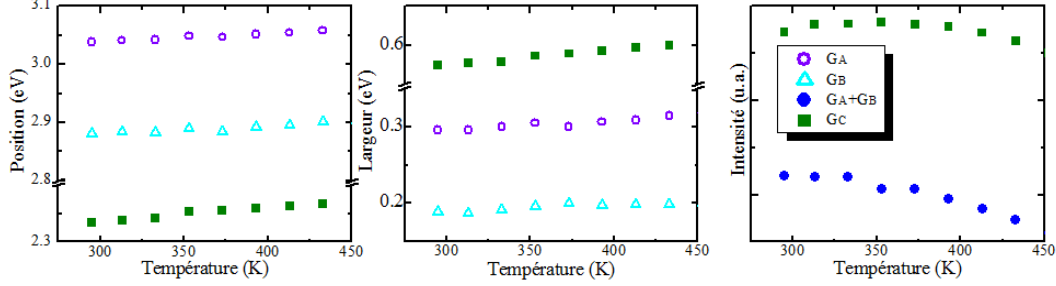


FIGURE 5.9 – Résultats de la décomposition des spectres de la figure 5.8.

Transferts d'énergie.

La présence de transferts d'énergie est plus aisément révélée sur un composé dopé à hauteur de 1%. Le composé BASO:1.00%Eu illuminé à 100 K présente une bande bleue dont le maximum est plus intense que celui de la bande verte (figure 5.10). En revanche, à la température de 293 K, l'ordre des maxima d'intensité s'est non seulement inversé mais l'intensité de la bande verte a augmenté. Plus spécifiquement, l'ensemble des spectres d'émission de BASO:1%Eu mesurés entre 100 et 500 K ont été décomposés en trois gaussiennes. Les intensités intégrées de la bande bleue GA+GB et de la bande verte GC ainsi obtenues sont reportées en figure 5.11a.⁷ L'intensité de GC croît de 100 à 400 K puis diminue au-delà de cette température. L'intensité de l'émission bleue GA+GB diminue, quant à elle, de 100 à 500 K. Le rapport entre les intensités émises par les bandes verte et bleue $I(\text{GA}+\text{GB})/I(\text{GC})$ est illustré en figure 5.11b. Le rapport diminue de manière régulière, de 100 à 500 K, ce qui démontre la présence de transferts d'énergie (thermiquement activés) de l'émission bleue GA+GB vers l'émission verte C.

Théoriquement (chapitre 1), ces transferts d'énergies sont autorisés si l'émission des bandes GA et/ou GB recouvre l'absorption de l'émission GC. Ce recouvrement existe dans le cas de BASO:Eu et est représenté en figure 5.12. L'évaluation de ce recouvrement nous permet d'estimer le rayon critique de transferts d'énergie, distance séparant un sensibilisateur et un activateur pour laquelle la probabilité de transferts d'énergie est similaire à la probabilité de recombinaison radiative du sensibilisateur (équation 1.27). Le recouvrement est évalué à $0,11 \text{ eV}^{-1}$ avec un maximum situé approximativement à $3,20 \text{ eV}$. La force de l'oscillateur d'absorption κ_{Eu} de Eu^{2+} est supposée proche de

6. Les évolutions des intensités de GA et GB ne sont pas illustrées de par leur forte corrélation.

7. Les mesures basse température ont été effectuées à l'IMN et celles hautes températures à l'ICMCB. Les intensités ont ensuite été normalisées à température ambiante pour chacune des deux bandes.

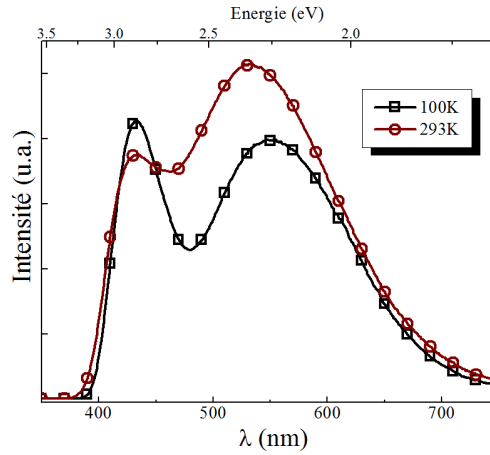


FIGURE 5.10 – Fluorescence basse et haute température de BASO :1%Eu ($\lambda_{Exc.} = 254$ nm).

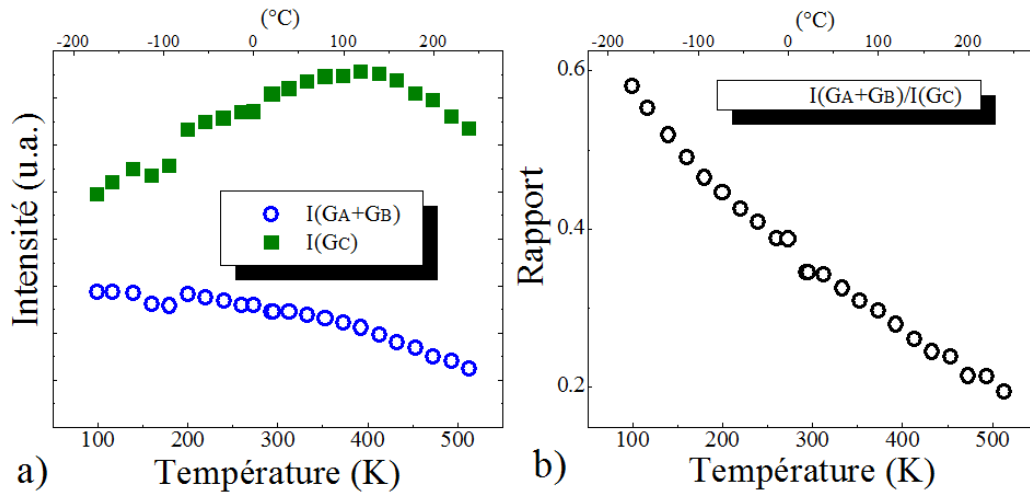


FIGURE 5.11 – a) Intensité des émissions bleue (GA+GB) et verte (GC) après décomposition en trois gaussiennes des spectres de fluorescence de R-BASO:1%Eu et b) le rapport des deux intensités ($\lambda_{Exc.} = 254$ nm).

celle référencée pour Ce^{3+} : 0.01 [33].⁸ Le rayon critique est ainsi estimé à 18 Å, ce qui correspond à une concentration d'euprécium d'approximativement 0,30% (en supposant une distribution régulière des activateurs sur les différents sites de baryum). Cette valeur reste une simple estimation en raison de la complexité des spectres d'excitation. Enfin, l'élargissement des bandes d'émissions et d'absorptions avec la température accroît le recouvrement et augmente la valeur du rayon critique. Cet effet est à l'origine de l'augmentation du taux de transferts d'énergie avec la température (figure 5.11b).

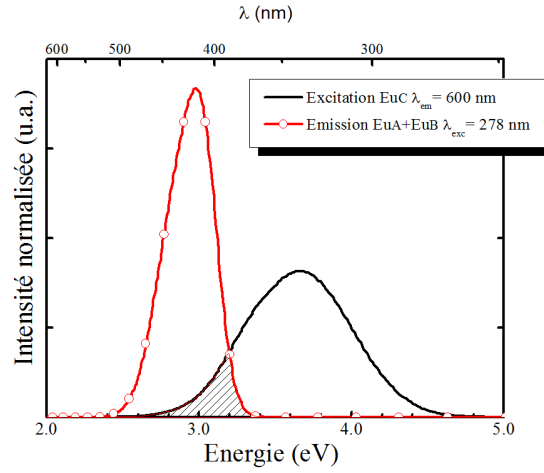


FIGURE 5.12 – Recouvrement des spectres d'excitation ($\lambda_{Em.} = 535$ nm) et d'émission ($\lambda_{Exc.} = 278$ nm) du produit BASO:0.04%Eu après décomposition en gaussiennes de chaque spectre (100 K).

Paramètres de Huang et Rhys.

A partir de l'évolution de la largeur à mi-hauteur des émissions avec la température, nous pouvons déterminer la variance σ^2 de la gaussienne via l'équation 1.12 [31]. Les variances ainsi calculées pour les trois émissions du composé BASO:0.04%Eu sont illustrées en figure 5.13. Les points expérimentaux ont alors été affinés à l'aide de l'équation 1.13 qui détermine l'évolution de la variance en fonction de la température. Les paramètres affinés, soient le facteur S_0 et la fréquence angulaire du mode de vibration ω , sont reportés au sein du tableau 5.2. Le paramètre de Huang-Rhys S_0 augmente lorsque l'on passe de la bande GA à GC, en parfait accord avec l'évolution des énergies d'émission et des largeurs de bande. En outre, les énergies des modes de vibrations affinées sont comprises entre 730 cm^{-1} ($1,4 \cdot 10^{14} \text{ rad.s}^{-1}$) et 900 cm^{-1} ($1,7 \cdot 10^{14} \text{ rad.s}^{-1}$). Ces énergies sont élevées en accord avec la nature à fort caractère covalent des matrices

8. Ce qui est justifié par Blasse par la similarité de la transition : $4f \rightarrow 5d$

aluminosilicates. Elles semblent, toutefois, être surestimées si l'on considère les énergies de phonons dans d'autres oxydes ou aluminates, 450-550 et 550-600 cm^{-1} pour Y_2O_3 et YAlO_3 [127]. Des mesures à très basse température seraient nécessaires pour affiner les données.

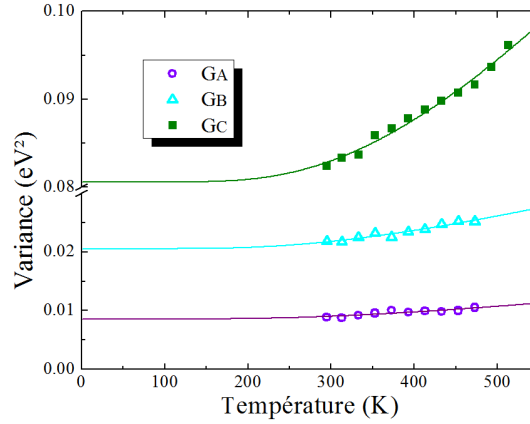


FIGURE 5.13 – Variance de la gaussienne des trois émissions du composé BASO:0.04%Eu (symboles) et affinement suivant le modèle HR (lignes solides).

	S_0		ω		ΔS_0
	valeur	erreur	valeur	erreur	
GA	0,96	0,14	$1,43 \cdot 10^{14}$	$6 \cdot 10^{12}$	0,18 (1450)
GB	2,55	0,20	$1,38 \cdot 10^{14}$	$7 \cdot 10^{12}$	0,46 (3740)
GC	6,77	0,21	$1,68 \cdot 10^{14}$	$4 \cdot 10^{12}$	1,49 (12074)

TABLE 5.2 – Résultat des affinements de la variance des émissions de l'euporium du composé BASO:0.04%Eu - Unités : ω en rad.s^{-1} et ΔS_0 en $\text{eV (cm}^{-1})$.

Enfin, nous pouvons désormais comparer les décalages de Stokes obtenus par les deux méthodes différentes : i) via la position des bandes sur les spectres d'émission et d'excitation (tableau 5.1) et ii) via l'affinement de la variance (tableau 5.2). Tout d'abord, le décalage de Stokes de GA obtenu par les deux méthodes est très différent, 1450 contre 2450 cm^{-1} . Au contraire, l'accord entre les deux méthodes est excellent en ce qui concerne le décalage de Stokes de GB : aux alentours de 3700 cm^{-1} . Enfin, le décalage de Stokes de l'émission GC concorde pour les deux méthodes, soit 12000 cm^{-1} , si l'on prend effectivement en compte l'absorption à 327 nm pour sa détermination.

5.1.3 Relation entre la structure et les propriétés de fluorescence

La décomposition des spectres d'émission a mis en avant la présence de trois bandes de fluorescence GA, GB et GC. Ces émissions proviennent de la fluorescence des cations Eu^{2+} localisés sur l'un des trois sites cristallographiques du baryum Ba1, Ba2 et Ba3 de la structure BASO. Dans cette partie, nous allons essayer d'attribuer à chaque site de baryum l'émission de fluorescence qui lui correspond après un bref rappel des données structurales et de fluorescence.

La première sphère de coordination pour chacun des trois sites de baryum est représentée en figure 5.14. Tout d'abord, de fortes similarités entre les sites Ba1 et Ba2 peuvent être relevées. Ces sites, de coordinences respectives de 8 et 7, sont tous deux de basse symétrie C_1 , de même multiplicité 6c et possèdent des distances interatomiques Ba–O moyennes proches : 2,85 et 2,81 Å. De surcroît, la description structurale a mis en relief la présence de ligands non-pontants (appartenant aux tétraèdres $T_{A'}$ et $T_{B'}$) dans la première sphère de coordination des deux sites. Enfin, les affinements Rietveld indiquent une occupation totale des deux sites. A l'inverse, le site Ba3 se distingue sur de nombreux points. D'une part, le site Ba3 est de plus haute symétrie (C_3) et possède une coordinence et une distance Ba–O moyenne plus élevée, respectivement 9 et 2,88 Å. De plus, l'affinement Rietveld a mis en évidence une occupation partielle de ce site. Une analyse plus fine de son environnement souligne l'absence de ligands non-pontants dans la première sphère de coordination ainsi qu'une asymétrie élevée du site : présence de six liaisons Ba–O courtes (2,76 et 2,91 Å) dans la direction $+c$ et de trois liaisons longues (2,98 Å) dans la direction $-c$.

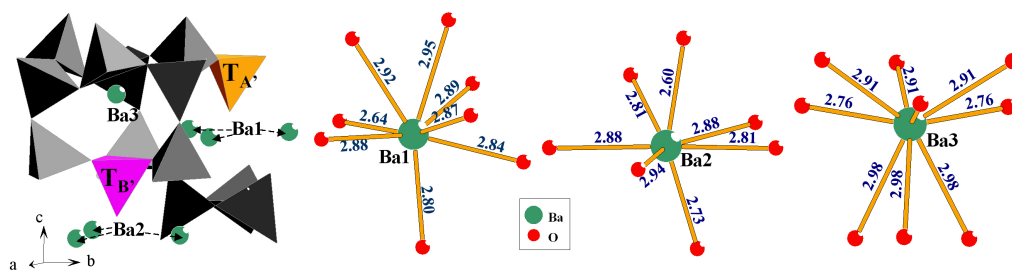


FIGURE 5.14 – Environnement des sites du baryum dans BASO.

L'analyse de la fluorescence souligne, quant à elle, une forte similarité des bandes d'émissions GA et GB en termes de position (2,96 et 2,81 eV), de largeur à mi-hauteur (0,24 et 0,34 eV) et de décalage de Stokes (1500/2500 et 3700 cm^{-1}). En revanche, l'émission GC est positionnée à une énergie significativement plus basse (2,26 eV), et elle possède une largeur à mi-hauteur (0,59 eV) et un décalage de Stokes (8000 ou

12000 cm^{-1}) beaucoup plus élevés. L'acquisition des spectres transitoires a de plus mis en avant, de façon qualitative, un temps de vie très supérieur de la bande verte.

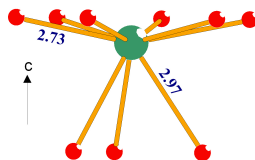
Attribution des émissions.

Généralement, l'observation expérimentale indique que l'énergie d'émission de Eu^{2+} décroît à mesure que la coordinence du site substitué par l'activateur diminue, toutes choses étant égales par ailleurs (chapitre 1). Cet effet est attribué à une augmentation de la force du champ cristallin. En ce sens, les émissions GA, GB et GC pourraient être respectivement attribuées à la présence de Eu^{2+} au sein des sites Ba3, Ba1 et Ba2 (coordinences 9, 8 et 7).

Cependant, à la vue de la similarité des deux sites cristallographiques Ba1 et Ba2, il semble difficile d'expliquer les propriétés fort différentes, notamment la largeur à mi-hauteur, des émissions GB et GC. Il apparaît, par conséquent, plus sensé d'attribuer les deux émissions bleues GA et GB aux deux sites cristallographiques Ba1 et Ba2, et l'émission verte GC au site Ba3. Si la similarité des sites Ba1 et Ba2 justifie le choix de l'attribution des deux bandes bleues, il est désormais nécessaire de comprendre les particularités de fluorescence de l'émission verte GC. L'argument majeur de l'attribution de l'émission de GC au site Ba3 réside dans la comparaison du spectre de fluorescence de BASO avec celui de $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ dopé avec Eu^{2+} [128]. En effet, ce composé présente un site unique de baryum, parfaitement similaire au site Ba3 en terme de coordinence (9), de symétrie (C_3) et d'environnement. En particulier, ce site se caractérise par six liaisons Ba–O courtes (2,73 Å) et trois liaisons Ba–O longues (2,97 Å) dans des directions opposées (figure 5.15). L'euprécium II dans $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ montre alors une bande d'émission positionnée à basse énergie (608 nm) avec une largeur à mi-hauteur élevée (0,60 eV) et un décalage de Stokes important (11000 à 12000 cm^{-1}) tout comme l'émission verte de BASO. De surcroît, le temps de vie de Eu^{2+} dans $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ fut estimé à 5,4 μs (293 K) [25], en parfait accord avec le temps de vie *a priori* élevé de la bande verte de BASO. Ces similarités confortent l'hypothèse de l'attribution de l'émission GC au site Ba3 de la structure BASO et montrent les limites des lois phénoménologiques présentées au chapitre 1.

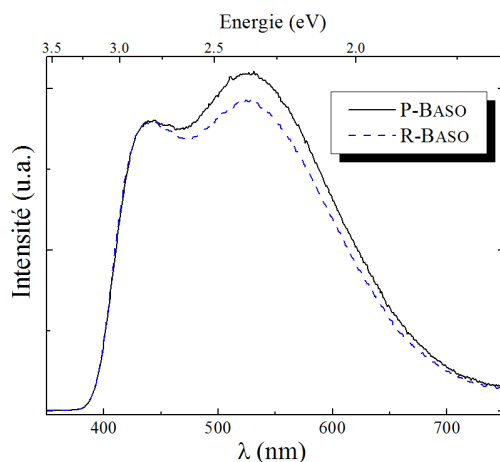
Vérification expérimentale des attributions.

L'augmentation du taux de silicium dans le mélange de précurseur employé lors de la synthèse de BASO permet de réduire le taux d'occupation du site de baryum Ba3. Ainsi, le taux d'occupation du site Ba3 de la composition riche en silicium R-BASO (0,17) est inférieur à celui de la composition P-BASO (0,22). L'analyse de la fluorescence de ces matériaux est donc susceptible de nous donner une indication sur

FIGURE 5.15 – Environnement du site de baryum dans la structure $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$.

l'hypothèse d'attribution des bandes.

Les spectres d'émission des composés R- et P-BASO:2%Eu sont reportés en figure 5.16. L'intensité de la bande d'émission bleue (450 nm) y apparaît similaire pour les deux compositions. En revanche, l'intensité de la bande d'émission verte (540 nm), semble avoir augmenté pour la composition P-BASO. Cette augmentation peut être corrélée au taux d'occupation supérieur du site Ba3 dans la composition P-BASO. L'hypothèse d'attribution de la bande GC au site Ba3 est ainsi confortée.⁹

FIGURE 5.16 – Fluorescence de Eu^{2+} dans les compositions P-BASO:2%Eu et R-BASO:2%Eu ($\lambda_{\text{Exc.}}=278$ nm, 293 K).

Discussion sur les propriétés de fluorescence du site Ba3.

Le site Ba3 de BASO est très similaire au site de baryum du composé $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$. Plusieurs explications ont été avancées dans la littérature pour expliquer le décalage de Stokes exceptionnellement élevé de Eu^{2+} dans cette dernière matrice. Nous les présen-

9. Un tel constat fut également observé sur des composés faiblement dopés (0,5 et 1%) mais la faible présence de la phase BaAl_2O_4 dont l'émission de Eu^{2+} est située à 540 nm perturbe l'analyse.

tons ici à titre d'informations, cette problématique demanderait des caractérisations et des études théoriques qui seraient hors de propos dans cette thèse.

La première explication répertoriée est basée sur l'asymétrie des distances interatomiques Eu–O. En effet, la forte asymétrie du site de baryum de $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2$ pourrait conduire à une relaxation élevée des positions atomiques dans l'état excité. Dans des composés tel que $\text{Ba}_2\text{LiB}_5\text{O}_{10}:\text{Eu}$, $\text{BaSi}_2\text{O}_5:\text{Eu}$ ou encore $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}:\text{Eu}$, une asymétrie au niveau des distances Ba–O est également accompagnée d'un décalage de Stokes élevé [129, 130]. Toutefois, ces interprétations sont basées sur des distances interatomiques Ba–O, généralement obtenues par affinement Rietveld, qui ne reflètent pas nécessairement les distances Eu–O réelles. En effet, l'écart de rayon entre les cations Eu^{2+} et Ba^{2+} engendre des relaxations du site lors du dopage. Ces relaxations, réalisées au chapitre 6, montrent ainsi une réduction de l'asymétrie des distances Eu–O vis-à-vis des liaisons initiales Ba–O dans le site Ba3 de BaSO.

La seconde proposition, pouvant justifier le grand décalage de Stokes observé dans $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}^{2+}$ (et ainsi de l'émission GC de BaSO), est d'attribuer l'émission de fluorescence à un exciton piégé sur le dopant (*Impurity trapped electron - ITE*) [129]. Ce type d'émission est rencontré dans les matrices où le plus bas niveau excité de Eu^{2+} est situé *dans* le bas de la bande de conduction. En effet, dans le cas de l'émission classique de Eu^{2+} (figure 5.17a), l'état excité de plus basse énergie $|b\rangle$ se situe en-dessous de la bande de conduction. Les électrons de Eu^{2+} photoexcités transitent non radiativement vers le niveau $|b\rangle$ d'où s'effectue la recombinaison radiative. Dans le cas d'une émission due à l'exciton piégé sur le dopant, le niveau excité de plus basse énergie $|b\rangle$ se trouve dans la bande de conduction (figure 5.17b) [80]. L'électron peut ainsi transiter vers un niveau excitonique $|e\rangle$ à partir duquel a lieu la recombinaison radiative. Cependant, les mesures de photoconductivité et d'absorption nécessaires pour établir ce type d'émission n'ont jamais été réalisées sur le composé $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}^{2+}$ et aucune preuve ne peut être avancée pour confirmer ou invalider un tel processus.

Une dernière interprétation intéressante fut énoncée par Diaz *et* Kezslér [131, 132]. Les décalages de Stokes exceptionnellement élevés, notamment de $\text{Ba}_2\text{Mg}(\text{BO}_3)_2:\text{Eu}^{2+}$, y sont attribués à l'environnement des ligands de la première sphère de coordination de l'euporium. Dans le cas où l'environnement du ligand est non rigide, la relaxation de l'état excité sera d'autant plus facilitée et le décalage de Stokes élevé.

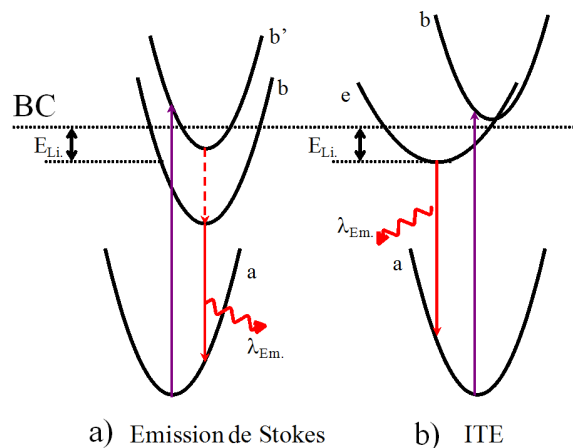


FIGURE 5.17 – Schémas de principe a) d'une émission classique de Stokes et b) par un exciton piégé sur le dopant (ITE). Les états b , b' et e représentent respectivement des états excités de basse et haute énergie et l'état excitonique. L'énergie E_{Li} est l'énergie de liaison de l'exciton. L'exciton piégé par une impureté est définie par McClure *et* Pedrini comme une paire électron-trou liée, où le trou est localisée sur l'impureté (le dopant Eu^{2+}) et l'électron sur les sites proches du réseau (les cations voisins) [133].

5.1.4 Récapitulatif et construction des courbes de configuration de l'oscillateur harmonique

La luminescence blanche des composés BASO:Eu est due à l'existence de deux bandes de fluorescence, l'une centrée dans le bleu et l'autre centrée dans le vert. La décomposition du spectre d'émission à l'aide de fonctions gaussiennes fait apparaître la présence de trois émissions GA, GB et GC provenant de la présence de l'activateur Eu^{2+} dans les trois sites de baryum Ba1, Ba2 et Ba3 de la phase BASO. En particulier, la bande bleue est composée de deux émissions, notées GA et GB, qui sont attribués aux sites Ba1 et Ba2. La bande verte est, quant à elle, formée d'une unique émission, nommée GC et attribuée au site Ba3. Les données structurales des sites Ba1, Ba2 et Ba3 (multiplicités, taux d'occupation et coordinence) ainsi que les données de fluorescence correspondantes sont reportées dans le tableau 5.3. Le maximum d'excitation de l'émission GC observé à 380 nm est indiqué entre parenthèses car nous l'attribuons à une absorption par transfert d'énergie (figure 5.3). Le lecteur pourra également remarquer le rapport fortement inégal dans la quantité de sites disponibles pour les centres bleus, soient Ba1+Ba2 (2×6 sites par maille), en comparaison des centres verts ($2 \times 0,17$ sites par maille). Les conséquences de cette distribution sur la fluorescence de BASO:Eu seront discutées dans la partie 5.2.

Site	Multiplicité SOF - Coord.	Bande	Emission (nm)	Largeur (eV)	Excitation (nm)	Temps de vie estimés (μ s)
Ba1	6 - 1 - [8]	G _A	419	0,24	380, 345, 320, 280	0,4-0,8
Ba2	6 - 1 - [7]	G _B	442	0,34	380, 345, 320, 280	0,4-0,8
Ba3	2 - 0,17 - [9]	G _C	549	0,59	(380) 330, 250	0,9-5,4

TABLE 5.3 – Récapitulatif des données de fluorescence dans BASO.

Les diagrammes de configuration des émissions G_A, G_B et G_C sont illustrés en figure 5.18. Ces diagrammes ont été construits à l’aide des données reportées dans le tableau 5.4 obtenues de la manière qui suit. Tout d’abord, les valeurs des paramètres de Huang Rhys S_0 et ω ainsi que le décalage de Stokes ΔS_0 sont celles calculées précédemment via l’analyse de l’évolution des largeurs à mi-hauteur des bandes de fluorescence (tableau 5.2). A l’aide de ces valeurs ainsi que des énergies d’émission $E_{Em.}$ des bandes G_A, G_B et G_C (tableau 5.3), les lignes à zéro phonon E_0 sont calculées via l’expression $E_0 = E_{Em.} + \Delta S_0/2$. Les énergies à zéro phonon des trois émissions sont très proches 3,02 à 3,05 eV. Ces énergies similaires résultent probablement d’une force de champ cristallin subie par l’euporium relativement proche pour les trois sites occupés. Les variations relativement faibles des distances interatomiques moyennes Ba–O pour les trois sites de baryum, de 2,81 à 2,88 Å, pourraient expliquer cette similarité de force du champ cristallin. Les caractéristiques propres des émissions G_A, G_B et G_C de Eu²⁺ dans la phase BASO semblent donc principalement due à la relaxation de l’état excité différente pour chacun des sites.

Les puits de potentiel sont calculés à l’aide de l’équation 1.3 (Masse de l’oscillateur employée : $M = M_{Eu} = 151,96 \times uma$ (unité de masse atomique $uma = 1,6597 \cdot 10^{-27}$ kg)). Les niveaux des états excités de plus basse énergie sont ensuite positionnés avec les énergies $E_{Em.}$ et E_0 . Les décalages de Franck-Condon ΔQ peuvent dès lors être calculés comme la différence entre la position d’équilibre de l’état fondamental et de l’état excité. Les décalages ΔQ sont compris entre 0,03 et 0,06 Å, ce qui semble réaliste, et augmentent logiquement avec la valeur du décalage de Stokes (tableau 5.4). Les énergies de première absorption découlant de la construction des diagrammes sont situées à 395, 380 et 328 nm respectivement pour les émissions G_A, G_B et G_C et sont indiquées par des flèches à lignes solides en figure 5.18. Ces énergies d’absorption calculées sont cohérentes avec les maxima d’excitation observés respectivement à 380, 380 et 330 nm (tableau 5.3). Ce bon accord souligne la pertinence de l’analyse des évolutions des largeurs à mi-hauteur avec la température (affinement de la variance des émissions de forme gaussienne). A titre indicatif, des niveaux excités de plus hautes énergies sont

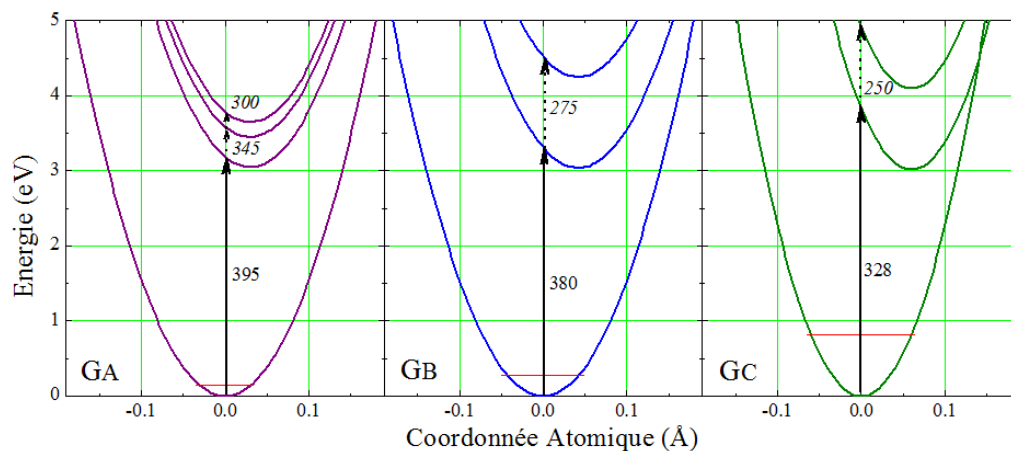


FIGURE 5.18 – Diagramme de configuration des émissions GA, GB et GC de BASO:Eu. Le trait horizontal indique l'énergie de relaxation $S_0\hbar\omega$. Par souci de clarté, les courbes de configuration correspondant aux émissions bleues GA et GB à 300, 345 et 275 nm sont distillées entre les deux diagrammes associés à GA et GB.

indiquées par des flèches en lignes pointillées. Les courbes de configuration sont placées via les maxima observées sur les spectres d'excitation à 300, 345, 275 et 250 nm.

	S_0	ω rad.s ⁻¹	ΔS_0 eV (cm ⁻¹)	$E_{Em.}$ eV (nm)	E_0 eV	E_{abs} eV (nm)	ΔQ Å
GA	1	$1,4 \cdot 10^{14}$	0,18 (1450)	2,96 (419)	3,05	3,15 (395)	0,030
GB	2,5	$1,4 \cdot 10^{14}$	0,46 (3700)	2,81 (442)	3,04	3,27 (380)	0,042
GC	6,8	$1,7 \cdot 10^{14}$	1,52 (12200)	2,26 (549)	3,02	3,78 (330)	0,060

TABLE 5.4 – Valeurs employées pour former le diagramme de configuration de la figure 5.18 (à l'exception du décalage de FC ΔQ qui a été déduit graphiquement du diagramme).

L'analyse des mécanismes de fluorescence du composé BASO:Eu ayant été effectuée en détail dans cette partie, nous allons désormais nous concentrer sur l'influence du taux de dopage, de l'insertion de strontium et des recuits à l'air sur le spectre de luminescence.

A retenir.

Le composé BASO:Eu présente une fluorescence blanche due à la présence de deux bandes de luminescence respectivement centrées dans le bleu et dans le vert.

La bande bleue est formée des émissions notées GA et GB due à la présence de Eu^{2+} dans les sites Ba1 et Ba2 de la structure BASO. La bande verte est attribuée à l'émission notée GC provenant de Eu^{2+} au sein du site Ba3.

Le recouvrement des émissions bleues GA et GB avec le spectre d'excitation de l'émission GC autorise des transferts d'énergie des centres bleus Eu1 et/ou Eu2 vers les centres verts Eu3.

Les caractéristiques particulières de l'émission verte, décalage de Stokes et temps de vie exceptionnellement élevés, sont attribués en partie à la nature anisotrope de l'environnement chimique du site Ba3.

5.2 Influence du taux de dopage, des substitutions et des atmosphères de synthèse sur les propriétés de fluorescence

5.2.1 Influence du taux d'euporium

Les composés pulvérulents BASO:Eu synthétisés sous atmosphère réductrice apparaissent blancs pour des taux d'euporium compris entre 0 et 1%, et prennent une coloration jaune pâle pour des concentrations d'activateurs supérieures (figure 5.19). La fluorescence de ces composés sous lampe UV à 254 nm est blanche mais semble légèrement bleutée à basse concentration d'euporium.

Les spectres d'émissions des produits dopés à divers taux d'euporium sont reportés en figure 5.20a. L'intensité globale du spectre croît fortement jusqu'à un taux de 2% et diminue ensuite régulièrement. Le rendement quantique externe a été évalué à 0,70 pour le composé BASO:2%Eu à la longueur d'onde d'excitation de 324 nm et à température ambiante (méthode en chapitre 3). Plus particulièrement, la bande bleue présente un maximum d'intensité pour un taux de 0,5% d'euporium et la bande verte pour une concentration de 2% en accord avec l'observation sur les photographies de la figure 5.19.

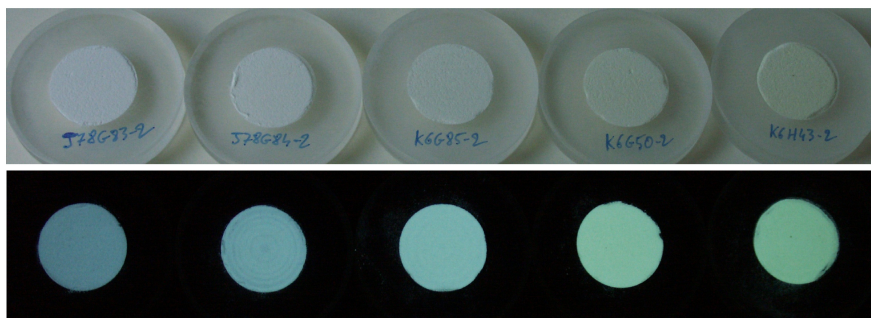


FIGURE 5.19 – Haut : Photos de BASO:Eu à la lumière du jour. Bas : Fluorescence de BASO:Eu sous illumination UV ($\lambda_{Exc.} = 254$ nm). De gauche à droite : taux de dopage de 0,25%, 0,50%, 1,00%, 2,00% et 3,00% d'euporium.

Cette différence de comportement entre les deux bandes est mise en valeur de manière plus précise par l'analyse des intensités après la décomposition de chaque spectre avec trois fonctions gaussiennes (figure 5.20b). L'intensité de la bande bleue comme de la bande verte croît jusqu'à un taux de 1% de Eu. Ce gain d'intensité est en partie dû à l'augmentation de la concentration d'activateurs. Au-delà d'une concentration de 1%, l'intensité de la bande verte continue d'augmenter tandis que celle de la bande bleue diminue. Cet effet est un résultat de l'augmentation du taux de transferts d'énergie des centres bleus Eu1 et/ou Eu2 vers les centres verts Eu3. Pour des taux supérieurs à 2% d'euporium, l'intensité des deux bandes diminue par phénomène d'extinction en concentration. En outre, le maximum d'intensité de la bande bleue semble se déplacer vers les grandes longueurs d'onde lorsque le taux de dopage augmente. Les photons émis par les centres bleus Eu1 et Eu2, à basse longueur d'onde, sont probablement partiellement réabsorbés par des centres verts Eu3 à cause du recouvrement de leur spectre d'émission et d'absorption respectifs (figure 5.12).

Les spectres d'excitation de BASO:Eu des bandes bleue et verte à divers taux d'euporium sont illustrés en figure 5.21. Les spectres d'excitations de l'émission verte (534 nm) sont toujours composés d'une large bande située à environ 325 nm avec un épaulement à approximativement 380 nm (figure 5.21a). A mesure que le taux d'euporium augmente, l'épaulement à 380 nm croît vis-à-vis de la bande à 325 nm jusqu'à obtenir une intensité équivalente pour une concentration en activateur de 8%. L'épaulement à 380 nm peut ainsi être attribuée à une bande d'absorption associée aux centres bleus Eu1 et Eu2, dont l'intensité croît avec le taux de transferts d'énergie corrélé lui-même au taux d'euporium.

Les spectres d'excitation de la bande bleue (415 nm) présentent les maxima préa-

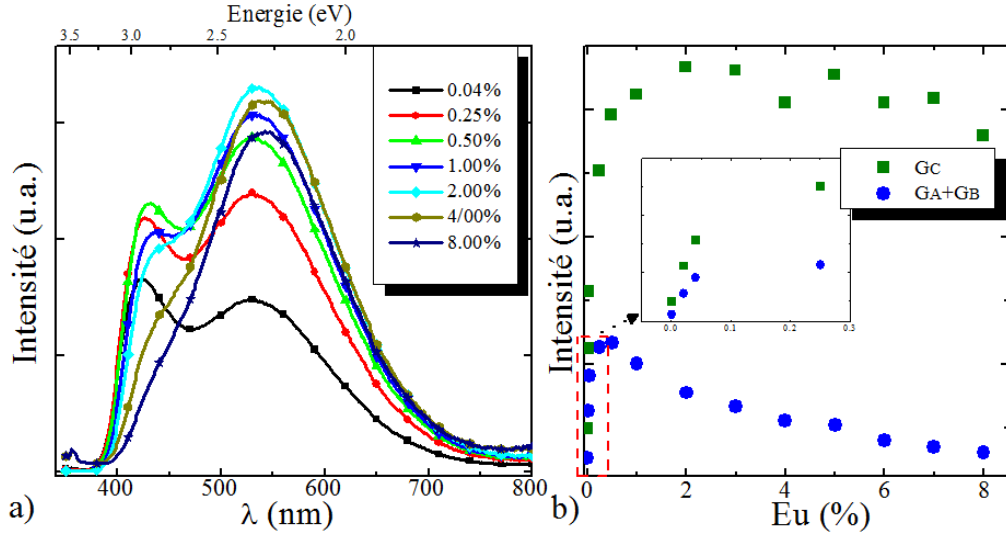


FIGURE 5.20 – a) Spectres d’émission à température ambiante BASO pour différents taux d’euprimum ($\lambda_{Exc.}=254$ nm) et, b) intensité des bandes bleue (GA+GB) et verte (GC) après décomposition.

lablément cités à 275, 300, 325 et 380 nm (figure 5.21b). Ces structures se distinguent jusqu’à des taux d’euprimum de 2%. De plus, alors que les intensités des bandes à 275, 300 et 325 nm diminuent rapidement avec le taux de Eu^{2+} , elles diminuent plus lentement pour la bande d’absorption à 380 nm. Cette différence de comportement est probablement associée à la grande largeur de la bande verte GC qui, de ce fait, recouvre partiellement l’émission à 415 nm.

Remarque sur les intensités relatives des émissions vertes et bleues.

A ce stade, nous souhaiterions attirer l’attention du lecteur sur l’intensité très élevée de la bande d’émission verte vis-à-vis de la bande d’émission bleue, et ce, même pour de faibles taux d’euprimum (figure 5.20). A première vue, cette forte intensité pour l’émission verte est surprenante puisque :

- la bande bleue provient des sites Eu1 et Eu2 tandis que la bande verte provient du site Eu3 et,
- le nombre de sites disponibles Ba1+Ba2 est plus de douze fois supérieur à celui du site Ba3 (tableau 5.3)

Si l’on prend l’exemple de la phase BaAl_2O_4 dopée avec Eu^{2+} , les intensités respectives des émissions issues des deux sites de baryum suivent la multiplicité des sites [19]. De manière similaire, l’intensité de l’émission bleue de BASO, issue des sites Ba1 et Ba2, pourrait être 12 fois supérieure à celle de l’émission verte. Or, les intensités relatives

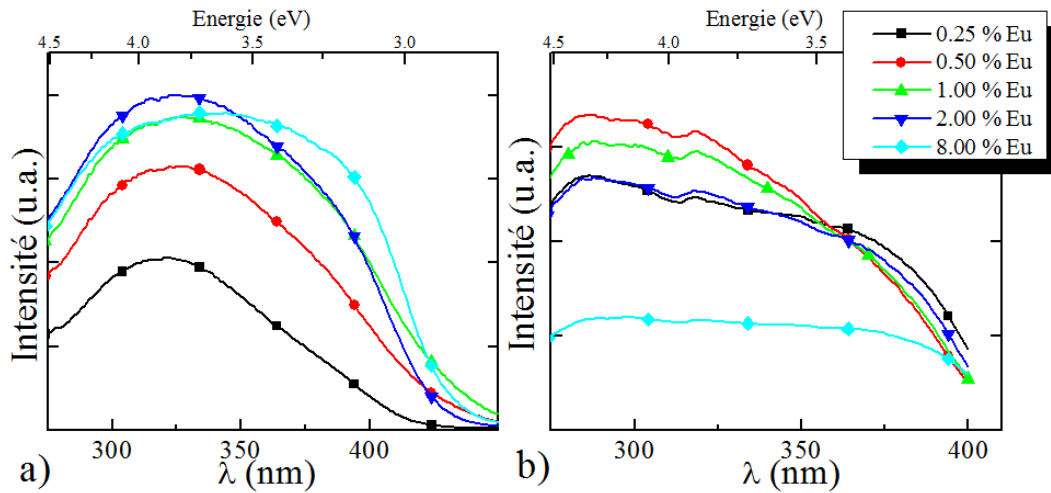


FIGURE 5.21 – Spectres d'excitation de BASO:Eu aux longueurs d'onde a) $\lambda_{Em.}=534$ nm et b) $\lambda_{Em.}=415$ nm (droite) (293 K).

entre les deux émissions de BASO ne respectent jamais un rapport 12, et ce quelles que soient les longueurs d'onde d'excitation employées (voir par exemple la figure 5.2).¹⁰

Trois causes principales peuvent être à l'origine de l'intensité anormalement élevée de l'émission verte :

1. La section efficace d'absorption des centres luminescents verts (Eu3) est supérieure à celle des centres luminescents bleus (Eu1 et Eu2).
2. La formation de "cluster" de Eu^{2+} , c'est à dire la présence de régions fortement enrichies en dopant.
3. Les cations Eu^{2+} se logent préférentiellement dans le site Ba3.

Dans le premier cas, l'intensité élevée de l'émission verte est due à une plus grande aptitude à absorber les photons incidents. Toutefois, à la vue des résultats concernant BaAl_2O_4 et le fait que la nature de la transition soit identique pour les trois centres luminescents, cette première hypothèse semble peu convaincante. Dans le second cas, la probabilité de transferts d'énergie des centres bleus Eu1/Eu2 vers les centres verts Eu3 est accrue, et ce, même pour de faibles taux de dopages. Enfin, dans le dernier cas, la forte intensité de GC relativement à l'émission bleue GA+GB est directement associée à une plus grande concentration d'euporium sur les sites verts Eu3 que sur les sites bleus Eu1 et Eu2. Nous reviendrons sur cette dernière hypothèse par la suite.

10. Pour être précis, il faut en fait comparer l'intensité maximale qui puisse être obtenue pour la bande bleue, soit à la longueur d'onde d'excitation 278 nm, avec l'intensité maximale qui peut être obtenue pour la bande verte, soit à la longueur d'onde d'excitation 324 nm.

A retenir.

L'intensité de l'émission verte GC augmente aux dépens de l'émission bleue GA+GB lorsque le taux d'euporium croît. L'augmentation du taux de transferts d'énergie résonants est à l'origine de cet effet.

L'intensité élevée de l'émission verte GC suppose probablement l'existence soit d'une localisation préférentielle des cations Eu^{2+} sur le site Ba3, soit de la formation d'agrégats d'euporium.

5.2.2 Influence de l'atmosphère de synthèse

Synthèse sous atmosphère oxydante.

Le spectre d'émission BASO:2%Eu synthétisé sous air est illustré en figure 5.22. A la longueur d'onde d'excitation de 324 nm, les bandes bleue à 420 nm et verte à 535 nm apparaissent. Malgré l'atmosphère oxydante des traitements thermiques, une partie de l'euporium s'est donc introduit sous le degré d'oxydation II au sein de la structure BASO. La propension de l'euporium à se réduire dans une matrice d'alcalino-terreux est donc importante. Deux bosses situées à 614 et 700 nm recouvrent également les bandes bleue et verte. Ces bosses sont dues aux émissions $4f \rightarrow 4f$ de Eu^{3+} ce qui peut être mis en évidence via une excitation à 254 nm. Auquel cas, des raies d'émission de l'euporium III se dégagent aux longueurs d'onde 578, 591, 597, 614 (avec un épaulement à 627 nm), 654 et 704 nm (avec un épaulement à 691 nm). Les émissions intenses à 614 et 704 nm sont respectivement attribuables aux transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_4$. Les épaulements proviennent probablement de la distribution des cations Eu^{3+} sur les trois sites du baryum de la structure. Les raies à 578, 591 et 654 nm proviennent respectivement des transitions $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_0$, $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_1$ et $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_3$. Les transitions impliquant une variation de $\Delta J = \pm 2$ sont prédominantes en terme d'intensité ce qui implique la présence des cations Eu^{3+} au sein de sites non centro-symétriques, en accord avec la description des environnements des sites Ba1, Ba2 et Ba3 [15].

Le spectre d'excitation de l'émission $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ ($\lambda_{Em.} = 614$ nm) est reporté en figure 5.23. A titre de comparaison, le spectre d'excitation de la bande verte ($\lambda_{Em.} = 535$ nm) y est également illustré. Dans l'intervalle 350-550 nm, le spectre d'excitation de l'émission à 614 nm est constitué de raies aux positions 360, 380, 393, 413, 463 et 528 nm associées aux absorptions $^7\text{F}_0-4f^6 \rightarrow ^5\text{D}_J-4f^6*$. D'autre part, une bande d'absorption très intense apparaît à 260 nm. Le transfert de charge oxygène- Eu^{3+} est à l'origine de cette bande d'excitation.

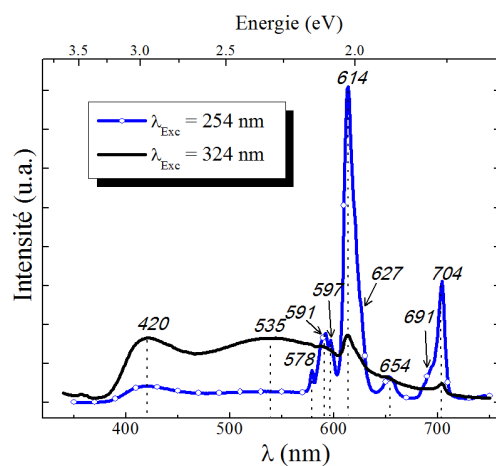


FIGURE 5.22 – Spectres d'émission de BASO:2%Eu synthétisé sous atmosphère oxydante.

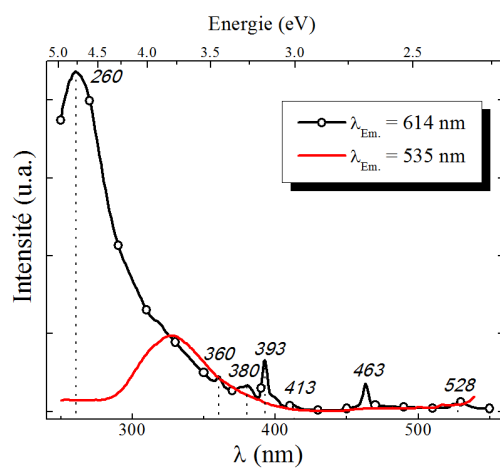
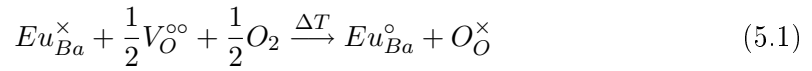


FIGURE 5.23 – Spectres d'excitation de BASO:2%Eu synthétisé sous atmosphère oxydante.

Recuit sous atmosphère oxydante.

Le composé BASO:1%Eu synthétisé sous atmosphère réductrice a été recuit aux températures de 800°C, 1000°C et 1350°C sous atmosphère oxydante. Pour chaque recuit un palier de 5 h a été imposé. Le spectre d'émission à la longueur d'onde d'excitation de 254 nm de chaque composé est illustré en figure 5.24. Les bandes d'émission verte et bleue sont présentes quelle que soit la température de recuit. Toutefois, leur intensité absolue diminue à mesure que la température de palier augmente. Cette diminution d'intensité est à relier avec l'oxydation de l'euporium au degré d'oxydation III. La création de cations Eu^{3+} s'observe via l'apparition des raies d'émission $^5\text{D}_0 \rightarrow ^7\text{F}_2$ à 614 nm sur les spectres des produits recuits à 1000 et 1350°C. Cette oxydation nécessite, dans le même temps, la réduction d'un autre élément. Dans un aluminosilicate tel que BASO, ni l'aluminium et ni le silicium ne peuvent subir de réduction. Par conséquent, l'apport de charges négatives s'effectue via l'insertion d'oxygène dans la structure. Cette insertion peut *a priori* prendre deux formes. D'une part, de nouveaux sites d'oxygène peuvent être créés en surface et, d'autre part, des sites d'oxygènes lacunaires du réseau peuvent migrer à la surface du matériau, l'insertion de l'oxygène ne s'effectue alors plus en surface mais en profondeur. Dans les deux cas, l'oxydation se traduit par l'équilibre :



où $\text{V}_{\text{O}}^{\circ\circ}$ est un site de surface ou bien un site lacunaire d'oxygène du réseau.

En outre, les recuits sous air provoquent une diminution plus rapide de l'intensité de l'émission verte vis-à-vis de l'émission bleue. Par conséquent, l'euporium dans le site responsable de l'émission verte semble être oxydé préférentiellement. D'après l'attribution des émissions bleue et verte respectivement aux sites de baryum Ba1-Ba2 et Ba3, nous pouvons conclure à l'oxydation préférentielle de l'euporium dans le site Ba3 de la structure BASO. Ce comportement peut être traduit comme étant la signature d'une meilleure stabilisation du cation Eu^{3+} au sein du site Ba3.

Nous avons déjà évoqué en partie 5.2.1 l'hypothèse d'une localisation préférentielle du cation Eu^{2+} sur le site de plus grande coordinence Ba3. D'un point de vue chimique, la similarité des cations Eu^{3+} et Eu^{2+} tient dans leur plus faible rayon vis-à-vis du baryum (tableau 4.5). Le moteur de la localisation préférentielle des cations Eu^{2+} et Eu^{3+} dans le site de Ba3 pourrait donc être à première vue un effet stérique. Nous rediscuterons cette hypothèse de localisation préférentielle dans la partie et le chapitre qui suit.

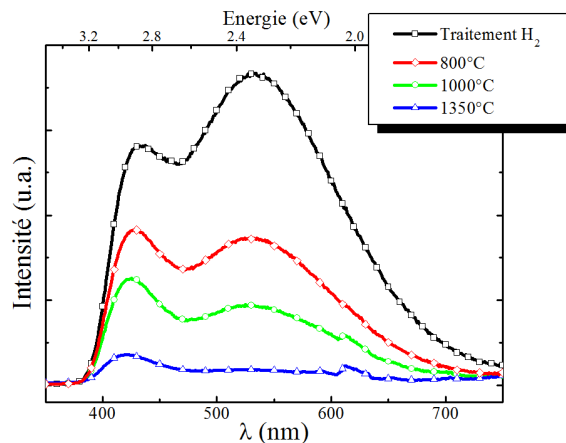


FIGURE 5.24 – Spectres d’émission de BASO:1%Eu synthétisé sous atmosphère réductrice puis recuit sous atmosphère oxydante à 800°C (\diamond), 1000°C (\circ) et 1350°C (\triangle) ($\lambda_{Exc.} = 254\text{nm}$).

A retenir.

Les cations Eu^{2+} et Eu^{3+} se trouvent conjointement présents dans la phase BASO lorsque celle-ci est synthétisée sous atmosphère oxydante (air) par voie solide.

L’intensité de l’émission verte GC diminue plus rapidement que celle de l’émission bleue GA+GB après un recuit sous air à haute température. Cet effet est attribué à un plus grand degré de stabilité des cations Eu^{3+} sur le site Ba3.

5.2.3 Influence de la substitution au strontium

Une partie du baryum est substitué par du strontium tandis que le taux d’euprimum est maintenu à 1%. Les spectres d’émission des composés Sr-BASO:1%Eu excités à 278 nm sont représentés en figure 5.25a. Les spectres d’émission sont toujours constitués des bandes verte et bleue. Le maximum d’intensité de la bande d’émission bleue semble se décaler vers les basses longueurs d’onde, de 447 à 433 nm, à mesure que le taux de strontium passe de 0 à 60%. Cette diminution de l’énergie d’émission peut s’expliquer par l’augmentation de la force du champ cristallin (raccourcissement des liaisons Eu–O) provoquée par la contraction du réseau lors de l’introduction du strontium (figure 4.6).

L'effet le plus notable de la substitution au strontium se traduit sur les intensités relatives des émissions verte et bleue. L'intensité de la bande bleue augmente jusqu'à un taux de strontium de 40% puis diminue. En revanche, l'intensité de la bande verte décroît à mesure que le pourcentage de strontium augmente. Afin de mieux suivre l'évolution de l'intensité des bandes, les spectres ont été décomposés comme auparavant en trois gaussiennes. L'intensité de la bande bleue GA+GB augmente régulièrement jusqu'à un taux de Sr de 30% ($\lambda_{Exc.} = 324$ nm) ou 40% ($\lambda_{Exc.} = 278$ nm) puis semble stagner pour des pourcentages de Sr supérieurs (figure 5.25b). Au contraire, la bande verte GC décroît régulièrement jusqu'à un taux de 50% de strontium et son intensité est maintenue constante pour un pourcentage de 60%. L'évolution de l'intensité des bandes verte et bleue avec le taux de Sr est globalement indépendante de la longueur d'onde d'excitation (278 ou 324 nm ici).

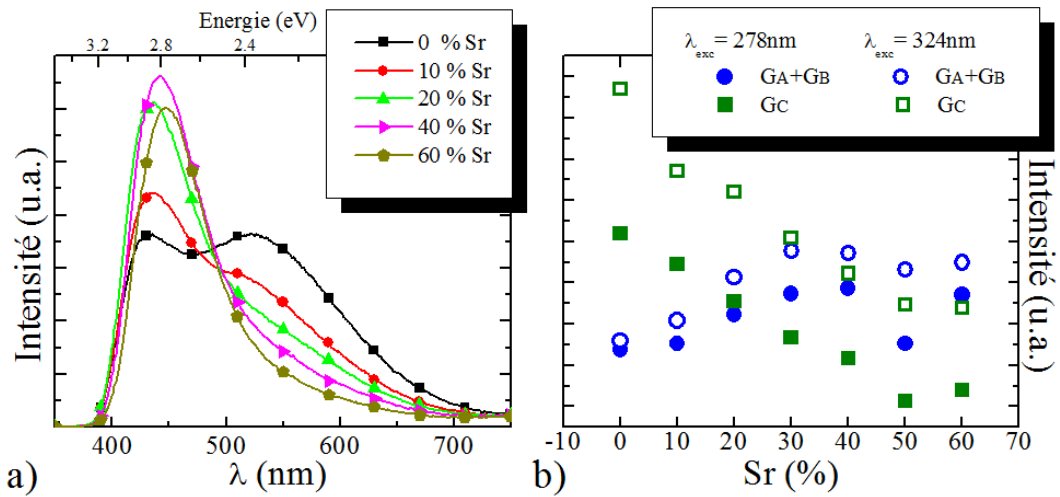


FIGURE 5.25 – a) Fluorescence de Sr-BASO:1%Eu illuminé à $\lambda_{Exc.}=278$ nm et, b) évolution des intensités des bandes bleue et verte après décomposition des spectres.

Analyse.

L'effet principal de la substitution du baryum par le strontium est l'augmentation de l'intensité de la bande bleue accompagnée d'une diminution concomitante de l'intensité de la bande verte sous excitation UV, et ce à une concentration d'euporium constante de 1%. Il apparaît seulement deux phénomènes physiques possibles qui peuvent induire cette évolution du spectre :

1. Le flux de transferts d'énergie des centres bleus Eu1/Eu2 vers le centre vert Eu3 est réduit par l'insertion du strontium.

2. La distribution des cations Eu^{2+} sur les trois sites de baryum est modifiée. Plus précisément, l'insertion de strontium provoque une diminution de la concentration d'ions Eu^{2+} sur le site Ba3 et, par conséquent, une plus forte concentration de Eu^{2+} sur les sites Ba1 et Ba2.

Dans le premier cas, la réduction du taux de transferts d'énergie nécessiterait soit que la nature des interactions dipolaires-dipolaires Eu-Eu soient modifiées, soit que les distances Eu-Eu (plus précisément Eu1/Eu2-Eu3) se soient allongées. L'altération de l'interaction dipolaire-dipolaire pourrait provenir d'un plus faible recouvrement des absorptions des sites Eu3 avec les émissions des centres Eu1/Eu2. Cependant, les faibles déplacements des positions des bandes d'émissions (figure 5.25) et d'absorption (non montrées ici) avec l'insertion de strontium ne sont probablement pas suffisantes pour donner lieu au phénomène observé. D'autre part, les distances Eu-Eu n'ont pas lieu d'avoir été modifiées puisque le taux global d'euporium introduit est constant (1%). Finalement, l'hypothèse d'une réduction du taux de transferts d'énergie par l'introduction de strontium semble peu probable. Nous ne retiendrons donc pas cette explication.¹¹

La seconde hypothèse consiste en une modification de la distribution des cations Eu^{2+} lors de l'insertion de Sr^{2+} . Nous avons répertorié trois origines à ce phénomène.

1. La première est basée sur la localisation préférentielle supposée des cations Eu^{2+} sur le site Ba3. L'insertion de strontium pourrait ainsi réduire cet effet de localisation préférentielle pour des raisons inconnues.
2. La seconde hypothèse est également basée sur le principe de localisation préférentielle. Si les cations Eu^{2+} et Eu^{3+} se placent préférentiellement sur le site Ba3 pour des raisons stériques, il devrait en être de même pour les cations Sr^{2+} dont le rayon est similaire aux cations Eu^{2+} . Imaginons désormais que *la force de localisation préférentielle de Sr^{2+} sur le site Ba3 soit supérieure à celle de Eu^{2+}* . Dans ce cas, les cations Sr^{2+} se placeront majoritairement sur le site Ba3 au dépend des cations Eu^{2+} qui seront expulsés sur les sites Ba1 et Ba2. Dès lors, l'intensité de la bande bleue devrait augmenter, et celle de la bande verte diminuer [123].
3. La dernière origine que nous avons pu relever implique la modification de la composition chimique du composé avec l'insertion de strontium. En effet, nous avons montré au chapitre 4 que la phase au strontium SASO n'était pas obtenue avec la stoechiométrie employée pour la phase au baryum. L'une des conclusions possibles était l'existence d'une solution solide complexe Ba-Sr-ASO avec modification du

11. Des mesures de fluorescence sur des composés substitués au strontium avec de très faibles taux d'euporium permettraient de s'en assurer

ratio Al/Si au sein de ce système. Proposons ici que *les phases au strontium soient plus riches en silicium que les phases au baryum*. Dans ce cas (et avec ou sans localisation préférentielle), l'électroneutralité au sein de la phase $\text{Ba}_{13-x}\text{Al}_{22-2x}\text{Si}_{10+2x}\text{O}_{66}$ s'effectue par une diminution du taux d'occupation du site Ba3. Il en résulterait une diminution de la concentration d'activateurs verts Eu³⁺ - décroissance de l'intensité de la bande verte - et les cations Eu²⁺ se placent dès lors sur les sites Ba1 et Ba2 - augmentation de l'intensité de la bande bleue.

A retenir.

La substitution du baryum par le strontium favorise l'émission bleue (GA+GB) au dépend de l'émission verte (GC).

Trois hypothèses furent retenues pour expliquer ce phénomène : altération de la localisation préférentielle de Eu²⁺ sur le site Ba3, plus forte localisation préférentielle de Sr²⁺ sur le site Ba3 rejetant Eu²⁺ sur les sites Ba1 et Ba2, et enfin une modification de la stœchiométrie de la phase via l'insertion de strontium.

5.3 Conclusions

Le composé BASO:Eu présente une fluorescence UV qui apparaît blanche pour l'œil humain. La présence de deux bandes d'émission, centrées respectivement dans le bleu et dans le vert, et recouvrant l'ensemble du spectre du visible est à l'origine de la couleur blanche obtenue. Une analyse détaillée montre l'existence de trois émissions qui proviennent assurément des cations Eu²⁺ dans les trois sites cristallographiques du baryum de la structure BASO. La comparaison des propriétés structurales des sites de baryum avec les propriétés de fluorescence des trois émissions ont permis d'attribuer en particulier l'émission verte au site Ba3. En outre, la cause exacte du décalage de Stokes anormalement élevé de l'émission verte est toujours sujette à discussion.

La fluorescence blanche peut faire de ce composé un candidat potentiel pour des applications diodes blanches. En particulier, la possibilité de modifier le spectre d'émission peut apparaître comme un degré de liberté très appréciable. L'augmentation du taux d'euporium permet ainsi de favoriser l'émission verte par un processus de transferts d'énergie résonants. Au contraire, la substitution du baryum par le strontium permet

de favoriser l'émission bleue. Plusieurs hypothèses ont été émises pour expliquer ce dernier phénomène. Notamment, la probable existence d'une localisation préférentielle des cations Eu^{2+} et Eu^{3+} , mise en évidence expérimentalement par des recuits sous atmosphère oxydante, semble jouer un rôle prépondérant dans les propriétés de fluorescence des composés BASO:Eu et leurs dérivés au strontium. C'est dans l'optique de confirmer ou invalider cette hypothèse de localisation préférentielle que nous avons mené des calculs *ab-initio*. Les résultats de ces calculs sont présentés dans le chapitre 6.

Chapitre 6

Relaxation structurale de BASO non-dopé et dopé par calculs ab-initio

Lors de l'analyse des propriétés de fluorescence du composé BASO:Eu et ses dérivés au strontium (chapitre 5), l'hypothèse d'une localisation préférentielle des cations Eu^{2+} , Eu^{3+} (voire Sr^{2+}) sur un site cristallographique particulier (Ba3) a été émise. Une telle localisation préférentielle, si elle existe, doit provenir de relaxations structurales autour de ce site favorisant l'accueil du dopant. En effet, l'insertion d'une impureté dans un matériau induit des contraintes. Le réseau hôte du dopant s'adapte afin de minimiser ces contraintes ce qui permet de réduire l'énergie totale du système. En d'autres termes, l'étude d'une localisation préférentielle revient à rechercher la configuration du système *matrice + dopant* de plus basse énergie.

L'objectif visé dans ce chapitre est donc de calculer les énergies du système BASO dopé avec les cations Eu^{2+} , Sr^{2+} et Eu^{3+} . L'outil employé pour réaliser ces opérations est le code de calcul VASP (*Vienna Ab-initio Simulation Package*) qui est basé sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Le lecteur peut se référer au chapitre 3 pour plus de détails sur ce code. La démarche adoptée suit alors deux étapes. Dans un premier temps, la relaxation de la structure BASO non dopée est réalisée, sans quoi, ce serait la relaxation du squelette de tétraèdres qui serait étudiée et non l'influence du dopage. Dans un second temps seulement, les dopants Eu^{2+} , Sr^{2+} et Eu^{3+} sont introduits successivement dans chacun des trois sites de baryum de la phase BASO. Ces systèmes sont alors relaxés et leur énergie totale calculée afin de déterminer la configuration la plus stable.

6.1 Relaxation de BASO non dopé

6.1.1 Choix de la structure à relaxer

Le paramètre limitant des calculs *ab-initio* est bien sûr le temps de calcul relié à la capacité de mémoire du calculateur qui croît avec le nombre d'éléments sur lequel la relaxation est effectuée. Le choix de la structure à relaxer doit donc être le meilleur compromis entre un modèle structural réaliste et un nombre d'éléments restreint.

Choix du nombre d'éléments et de l'ordre aluminium/silicium.

La formulation générale proposée pour la phase BASO est $\text{Ba}_{13-x}\text{Al}_{22-2x}\text{Si}_{10+2x}\text{O}_{66}$ avec x approximativement égal à 0,65 (chapitre 4). Cette stoechiométrie correspond à l'occupation d'approximativement un site de Ba3 sur cinq (tableau 4.2). La multiplicité des sites Ba3 étant de deux, il apparaît nécessaire de tripler la maille élémentaire afin d'avoir une supermaille comportant un site de Ba3 pleinement occupé. Une description réaliste de l'occupation partielle du site Ba3 nécessite donc la considération d'une maille constituée de 333 atomes. Bien que l'étude DFT d'un tel système soit possible, il demeure plus raisonnable de débiter sur des systèmes restreints. Plus spécifiquement, l'intérêt de décrire la stoechiométrie réelle de la phase BASO pour étudier l'insertion des ions Eu^{2+} , Eu^{3+} et Sr^{2+} sur les trois sites de baryum ne semble pas nécessaire. Il est dès lors possible d'envisager une maille élémentaire de formulation générique $\text{Ba}_{13}\text{T}_{32}\text{O}_{66}$ ($\text{T}=\text{Al}, \text{Si}$) comprenant 111 atomes et un site Ba3 sur deux occupés.

L'occupation à 50% du site Ba3 implique un ratio Al/Si égal à 22/10 par respect de l'électroneutralité. Nous avons donc simplement repris l'ordre Al/Si proposé initialement par Gebert, soit : 10 Si, sur trois sites cristallographiques T_1 , T_2 et T_3 et 22 Al sur cinq sites cristallographiques T_4 , T_5 , T_6 , T_7 et T_8 . Même si nous savons que cette répartition ne représente pas la réalité de la phase BASO puisque le ratio Al/Si est en réalité supérieur à $22/10^{\text{eme}}$, il semble toutefois que cette formulation représente un modèle satisfaisant et suffisant pour discuter de la localisation préférentielle. En fait, une étude de l'influence de l'ordre Al/Si sur l'énergie totale dans la structure BASO serait envisageable [7], mais demanderait un temps important et est en première approximation inutile pour l'étude du dopage. En effet, il est important de noter que notre démarche est basée sur la comparaison d'énergies (différences d'énergie entre deux modèles) et non sur la détermination d'énergies absolues.

Récapitulation et Méthode de calcul.

Les calculs sont donc effectués avec une maille élémentaire de formulation Ba_{13}

$\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}$. Les positions atomiques affinées par méthode Rietveld sur le composé R-BASO sont prises comme positions initiales. De plus, l'occupation partielle (50%) des sites Ba3 implique la perte de la symétrie 6_3 . Les calculs s'effectuent donc dans le groupe d'espace P_1 . Les trois sites de baryum donnent désormais lieu à treize cations de baryum cristallographiquement indépendants. Néanmoins, du point de vue de leur environnement chimique, les treize cations de baryum peuvent se regrouper en cinq sites que nous noterons Ba1 (3 cations), Ba1' (3 cations), Ba2 (3 cations), Ba2' (3 cations) et Ba3 (1 cation). Les environnements Ba1 et Ba1' (respectivement Ba2 et Ba2') diffèrent dans leur proximité avec le site de Ba3 occupé. Ainsi, les sites Ba1 et Ba1' se situent respectivement à 4,35 Å et 7,90 Å du site Ba3. De même, les sites Ba2 et Ba2' sont respectivement distants de 5,62 Å et 6,27 Å du site Ba3 occupé.

L'optimisation de géométrie est effectuée au moyen de pseudo-potentiels basés sur la méthode PAW (Projected Augmented Wave) implémentés dans le logiciel VASP. Le potentiel d'échange et corrélation est introduit à l'aide de la méthode d'approximation des gradients généralisés (GGA) Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE). La relaxation est effectuée à l'aide d'un algorithme de minimisation de type "Davidson block iteration scheme" et le critère de convergence des forces est fixé à $-0,03 < F < 0,03$ eV/Å. La précision de la base d'onde plane est fixée à 500 eV et la zone de Brillouin est décrite avec une grille de points k adéquate (1,1,1) (confère chapitre 3).

6.1.2 Résultats et analyse de la relaxation

Dans un premier temps, seules les positions atomiques sont relaxées puis, dans un second temps, les paramètres de maille sont également optimisés. Les nouveaux paramètres de maille ainsi que l'énergie totale du système sont reportés dans le tableau 6.1. La relaxation a entraîné une augmentation de volume de la maille de 4,6% ce qui est fréquemment observé en GGA (tendance à surestimer les longueurs des liaisons). En outre, la plupart des positions atomiques des atomes d'oxygène et de baryum sont significativement modifiées (translation supérieure à 0,1 Å, voir par exemple le tableau 6.2).

A titre d'exemple, les résultats de la relaxation de l'environnement du cation Ba3 sont reportés en tableau 6.2 et illustrés en figure 6.1. Six liaisons Ba3–O de la première sphère de coordination de Ba3 se sont raccourcies lors de la relaxation. Pourtant, l'expansion volumique de la maille implique en majorité un allongement des distances interatomiques. Les distances Ba–O après relaxation dans le site Ba3 *inoccupé* sont elles

Structure	Maille a, c, V $\text{\AA}, \text{\AA}, \text{\AA}^3$	Pression externe	Energie eV
Affinement Rietveld	9,9624 18,6060 1599,23		
Positions atomiques relaxées	idem	38,6	-823,770
Positions atomiques + maille relaxées	10,1025 18,9347 1673,32	0,01	-824,685

TABLE 6.1 – Résultat des relaxations sur VASP des positions atomiques puis des paramètres de maille sur la structure BASO issue de l'affinement Rietveld.

de 2,79 ($\times 3$), 2,90 ($\times 3$) et 3,10 \AA ($\times 3$).¹ Dans ce cas, les liaisons se sont allongées en accord avec l'expansion volumique de la maille. Par conséquent, le raccourcissement des liaisons Ba3–O du site occupé s'avère en soit significatif et peut s'expliquer de la manière suivante : la structure initiale, obtenue par affinement Rietveld, correspond à un taux d'occupation du site Ba3 très faible ($\approx 0,17$). Or, la structure obtenue par DRX est une image moyennée de l'ensemble des mailles du cristal. Les longueurs des liaisons dans l'environnement du site Ba3 de la structure "Rietveld" sont donc majoritairement les images des distances d'un site non occupé. Le raccourcissement des six liaisons lors de la relaxation est donc probablement le résultat de la création des liaisons Ba3–O, liaisons qui n'apparaissaient pas, ou peu, dans la structure initiale.

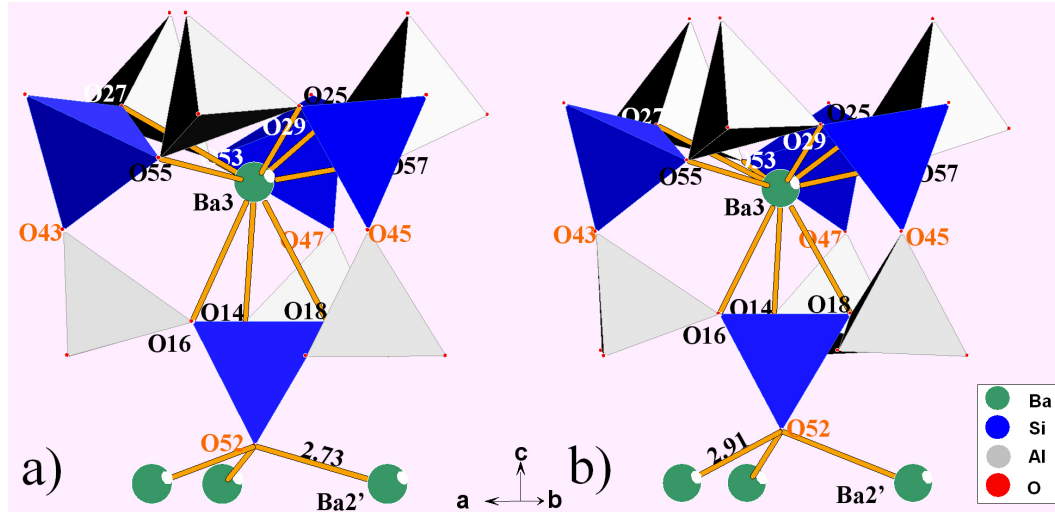


FIGURE 6.1 – a) Environnement de Ba3 après affinement par la méthode Rietveld et, b) après relaxation structurale *ab-initio*.

1. La distance Ba–O dans ce cas est calculée avec les positions atomiques des atomes d'oxygène après relaxation, et du cation Ba3 avant relaxation.

$Ba3$	Translation Å	$d(Ba-O)$ DRX Å	$d(Ba-O)$ DFT Å	Δd Å
O57	0,22	2,75	2,75	0,00
O53	0,15	2,75	2,75	0,00
O55	0,16	2,75	2,75	0,00
O27	0,30	2,92	2,81	-0,11
O25	0,28	2,92	2,81	-0,11
O29	0,27	2,92	2,81	-0,11
O14	0,18	3,01	2,89	-0,12
O16	0,17	3,01	2,89	-0,12
O18	0,19	3,01	2,89	-0,12
Ba3	0,04			
$\langle d(M-O) \rangle$		2,89 [9]	2,82 [9]	

TABLE 6.2 – Relaxation de l’environnement du cation Ba3. La seconde colonne indique la distance entre la position initiale (affinée Rietveld) et la position après relaxation, pour chaque atome de la première sphère de coordination de Ba3. Les distances Ba–O avant et après relaxation sont respectivement reportées en troisième et quatrième colonnes. La variation de la longueur de la liaison est indiquée en dernière colonne. $\langle d(M-O) \rangle$ correspond à la distance Ba–O moyenne pour la coordinence notée entre crochets [].

6.2 Détermination de la localisation préférentielle

6.2.1 Relaxation de BASO dopé avec Eu^{2+} , Eu^{3+} et Sr^{2+}

L’euprium est caractérisé par des orbitales 4f d’extension radiale très faible. Bien que participant peu à la liaison chimique, du taux de remplissage des orbitales f dépend le degré d’oxydation de l’euprium et donc la distance Eu–O. Il est donc crucial de décrire correctement l’occupation des orbitales f pour avoir une bonne description de l’interaction du dopant euprium avec son environnement. Cependant la DFT est connue pour sa défaillance à correctement décrire la position en énergie des orbitales fortement localisées telles que les orbitales f . Différentes approches peuvent être envisagées afin de rendre compte de l’effet des orbitales f sur la liaison chimique et donc la structure. Nous avons employé ici les pseudo-potentiels de l’euprium correspondant à deux de ces méthodes, soient les approches dites *cœur gelé* et $GGA+U$:

- *Cœur gelé* (CG) : les orbitales 4f sont traitées comme des orbitales de cœur et leur occupation électronique est fixée à la valeur souhaitée afin d’imposer un degré d’oxydation précis à l’élément.
- *Spin polarisé $GGA+U$* (SP) : un terme de Hubbard (U) est ajouté à l’Hamiltonien permettant de décrire correctement la localisation et la corrélation des électrons sur les orbitales f . Il en résulte une séparation des orbitales f en deux blocs séparés par une énergie de l’ordre de U .

Tout d'abord, nous devons noter que le cas du dopant Eu^{3+} est particulier puisque sa charge n'est pas identique au cation substitué Ba^{2+} . Nous allons donc considérer dans un premier temps les cas plus simples de Eu^{2+} et Sr^{2+} .

Afin de mettre en évidence une éventuelle localisation préférentielle, un atome du dopant Eu^{2+} ou Sr^{2+} est positionné successivement au sein de chacune des cinq positions de baryum Ba1, Ba1', Ba2, Ba2' et Ba3 de la structure préalablement relaxée. Dans le cas de l'euporium II deux séries de calculs sont effectuées avec les deux pseudo-potentiels différents : méthode cœur gelé notée Eu(CG), et méthode spin polarisée GGA+U notée Eu(SP). Par souci de clarté, le terme "composition" se référera au couple dopant + pseudo-potentiel employé et sera noté BASO:Sr, BASO:Eu(CG) et BASO:Eu(SP). Le terme "système" désignera, quant à lui, la localisation du dopant au sein de l'un des cinq sites de baryum. Ces systèmes seront notés BASO:D1, BASO:D1', BASO:D2, BASO:D2' et BASO:D3 où la lettre D (pour dopant) pourra prendre les dénominations Sr, Eu(SP) et Eu(CG) (figure 6.2).

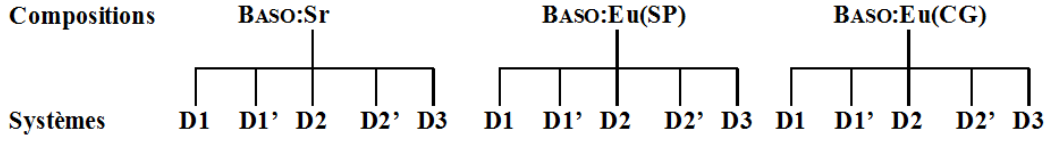


FIGURE 6.2 – Les optimisations de géométrie *ab-initio* sont effectuées sur chacun des cinq systèmes au sein des trois compositions Sr, Eu(SP) et Eu(CG).

Méthode de calcul

Dans le cas des compositions BASO:Sr et BASO:Eu(CG), les paramètres employés pour effectuer la relaxation sont identiques à ceux utilisés précédemment : algorithme de Davidson et critère de convergence de $0,03 \text{ eV}/\text{\AA}$. Dans le cas des compositions BASO:Eu(SP), la méthode GGA+U complexifie singulièrement les calculs puisqu'elle introduit la possibilité de variation du moment magnétique. Une approche *pas à pas* est nécessaire afin de faire converger le calcul. En premier lieu, le moment magnétique est fixé à 7. Un algorithme de relaxation plus rapide - donc moins contraignant - basé sur une méthode RMM-DIIS (Residual Minimization Method - Direct Inversion in the Iterative Subspace) est employée avec un critère de convergence sur les forces atomiques de $0,05 \text{ eV}/\text{\AA}$. Après convergence de chaque système dans ces conditions, les paramètres usuels sont introduits : moment magnétique libre, algorithme de Davidson et critère de convergence des forces de $0,03 \text{ eV}/\text{\AA}$. Dans ces conditions et un terme de Hubbard fixé à 3 eV, le moment magnétique obtenu est toujours de 7 ce qui confirme la bonne

description du degré d'oxydation +2 de l'euprium.

Résultats pour le dopage avec Eu^{2+} et Sr^{2+} .

Les énergies totales et pressions² de chaque système sont reportées dans les tableaux 6.3, 6.4 et 6.5. La dernière colonne de chaque tableau représente la différence d'énergie avec le système Ba3 de la composition correspondante.

Dans tous les systèmes étudiés, la pression externe est négative. Cette dépression est provoquée par l'insertion d'un cation de plus faible taille, Eu^{2+} ou Sr^{2+} , dans la structure. En outre, les pressions sont inférieures à 7 kB en valeur absolue. Ces pressions sont suffisamment faibles pour ne pas influencer les valeurs des énergies totales.³ Les énergies totales sont respectivement de l'ordre de -824, -832 et -825 eV pour les compositions BASO:Sr, Eu(SP) et Eu(CG). Ces différences d'énergies sont dues à la nature du dopant et du pseudo-potentiel employés et ne peuvent pas être comparées.

Sr	Pression kB	Energie totale eV	ΔE meV
BASO:Sr1	-3,02	-824,466	272
BASO:Sr1'	-3,43	-824,350	387
BASO:Sr2	-3,39	-824,354	384
BASO:Sr2'	-3,09	-824,345	393
BASO:Sr3	-3,11	-824,738	0

TABLE 6.3 – Résultats des relaxations des compositions BASO:Sr.

$Eu(SP)$	Pression kB	Energie totale eV	ΔE meV
BASO:Eu1	-2,68	-832,563	257
BASO:Eu1'	-3,42	-832,419	402
BASO:Eu2	-3,20	-832,413	407
BASO:Eu2'	-3,70	-832,431	390
BASO:Eu3	-3,61	-832,820	0

TABLE 6.4 – Résultats des relaxations des compositions BASO:Eu(SP).

En revanche, au sein d'une même composition, les énergies des différents systèmes sont comparables. Nous pouvons ainsi constater que l'ordre de stabilité des systèmes est identique quelque soit la composition, c'est à dire indépendant de la nature du dopant (Eu ou Sr) et du pseudo-potentiel employés (SP ou CG). L'ordre des énergies des

2. Il s'agit des pressions exercées sur les parois internes de la maille.

3. Après relaxation des paramètres de maille d'un système en dépression de -7 kB, il a été constaté que l'énergie totale variait d'environ 20 meV.

$Eu(CG)$	Pression kB	Energie totale eV	ΔE meV
BASO:Eu1	-4,77	-825,258	408
BASO:Eu1'	-5,48	-825,037	629
BASO:Eu2	-4,71	-825,048	618
BASO:Eu2'	-6,29	-825,018	648
BASO:Eu3	-5,46	-825,666	0

TABLE 6.5 – Résultats des relaxations des compositions BASO:Eu(CG).

systèmes est alors :

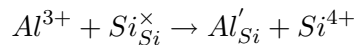
$$E(D3) \ll E(D1) < E(D2) \approx E(D2') \approx E(D1')$$

Cette similarité dans l'ordre de stabilité systèmes montrent tout d'abord la cohérence des calculs effectués. Plus spécifiquement, la similarité des énergies totales entre les systèmes D2 et D2' doit provenir de l'origine cristallographique identique des deux sites. En revanche, une telle similarité ne se retrouve pas entre les systèmes D1 et D1' qui sont également issus de l'unique site cristallographique Ba1. La différence d'énergie entre les systèmes D1 et D1', de 110 meV pour les compositions Sr et Eu(SP) et 220 meV pour Eu(CG), semble provenir de la distance qui sépare les dopants D1 et D1' du site Ba3 occupé : respectivement 4,53 et 8,05 Å.

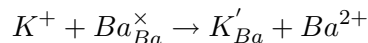
Enfin, la plus faible énergie est obtenue pour le dopant dans le site Ba3 et ce pour chaque composition Eu(SP), Eu(SP) et Sr. Les énergie relevées pour le système Ba3 sont d'au moins 250 meV inférieures à celles des autres systèmes. Ces différences d'énergies sont importantes en DFT et nous pouvons ainsi en conclure que la stabilisation observée pour le système D3 est *significative*. Les calculs *ab-initio* prévoient ainsi *une localisation préférentielle des cations* Eu^{2+} et Sr^{2+} *sur le site cristallographique Ba3* et confirment ainsi nos observations expérimentales (chapitre 5).

Résultats pour Eu^{3+}

La substitution d'un cation Ba^{2+} par Eu^{3+} crée une charge positive Eu_{Ba}° supplémentaire qui doit être compensée par l'apport d'une charge négative lors du calcul. Pour ce faire, nous avons essayé d'effectuer des substitutions chimiques au sein de la structure BASO. Le composé étant un aluminosilicate, la substitution la plus naturelle semble le remplacement d'un tétraèdre de silicium par un tétraèdre d'aluminium tel que :



En outre, une seconde série de calculs a également été entreprise avec une substitution d'un baryum par un cation de potassium :



Toutefois, les calculs menés avec la méthode GGA+U ont montré la difficulté de stabiliser l'euporium sous son degré d'oxydation III via cette démarche. L'étude des structures après relaxation ont montré en particulier que l'environnement du compensateur de charge n'était pas parfaitement optimisé (par exemple des liaisons Al–O trop courtes). Des travaux complémentaires sont ainsi nécessaires pour confirmer ou infirmer la localisation préférentielle de Eu^{3+} .

A retenir.

La localisation préférentielle des cations Eu^{2+} et Sr^{2+} sur le site Ba3 de la phase BASO est confirmée par les calculs *ab-initio*.

6.2.2 Dopage avec Eu^{2+} et Sr^{2+}

Les calculs précédents ont confirmé l'hypothèse de la localisation préférentielle des cations Eu^{2+} et Sr^{2+} sur le site Ba3 proposée au chapitre 5. Cependant, l'action précise du strontium sur la fluorescence n'est toujours pas élucidée. En effet, l'analyse des propriétés de fluorescence montrent que l'insertion de strontium semble favoriser la présence des cations Eu^{2+} sur les sites Ba1 et Ba2. Trois hypothèses ont été énoncées pour expliquer ce phénomène : la modification de la composition des phases au strontium, une localisation préférentielle plus forte du strontium vis-à-vis de l'euporium et enfin, la disparition de l'effet de localisation préférentielle pour les phases au strontium.

Plus précisément, la première hypothèse consiste en la réduction du nombre de sites Ba3 disponibles dans les phases au strontium à cause d'un éventuel enrichissement en silicium de la phase. Cette hypothèse est difficilement vérifiable via des optimisations de géométrie par calculs DFT. Il est impératif de réussir à isoler la phase au strontium lors des synthèses pour pouvoir répondre à cette question. Dans tout les cas, cette hypothèse peut être concomitante avec les deux suivantes que nous allons pouvoir vérifier par calculs *ab-initio*.

Nous nous proposons dans cette partie d'analyser la seconde hypothèse : la force de localisation préférentielle de Sr^{2+} sur le site Ba3 est-elle plus grande que la force de localisation préférentielle de Eu^{2+} sur ce même site ?

Pour ce faire, les deux dopants Sr^{2+} et Eu^{2+} sont insérés *conjointement* dans la matrice BASO. Le premier dopant est placé sur le site Ba3 tandis que le second dopant est placé sur l'un des quatre autres sites de baryum BaX. Dans un premier calcul, noté Eu3-SrX, l'euporium est placé sur le site Ba3 et le strontium sur le site BaX (figure 6.3). Dans un second calcul, noté Sr3-EuX, l'emplacement des deux dopants est inversé : le strontium est positionné sur le site Ba3 et l'euporium sur le site BaX. *Dans le cadre d'une localisation préférentielle de Sr^{2+} plus forte sur le site Ba3, le système Sr3-EuX doit mener à une énergie totale plus basse qu'à l'issue de la relaxation du système Eu3-SrX.*

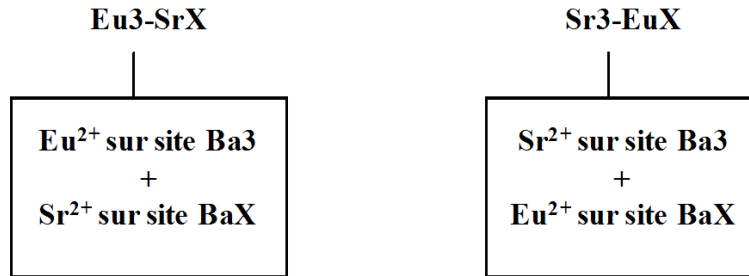


FIGURE 6.3 – Définitions des systèmes lors des calculs avec deux dopants, Sr^{2+} et Eu^{2+} .

Tout d'abord, les calculs ont été restreints aux sites Ba1 et Ba1' pour positionner le second dopant (site BaX). En effet, lors des calculs précédents, les énergies totales des systèmes D1, D2 et D2', où le dopant était situé respectivement sur les sites Ba1, Ba2 et Ba2', étaient identiques. Nous n'avons ainsi retenu que le site Ba1 parmi ces trois sites. Le dopant Eu^{2+} (respectivement Sr^{2+}) a donc finalement été placé dans le site Ba1 ou Ba1' tandis que le second dopant Sr^{2+} (respectivement Eu^{2+}) est positionné sur le site Ba3. Au total, quatre calculs ont donc été effectués (Sr3-Eu1, Sr3-Eu1', Eu3-Sr1, Eu3-Sr1'), avec relaxation des positions atomiques et paramètres de mailles bloqués. Les paramètres de convergence sont identiques à ceux des calculs précédents : forces inférieures à 0,03 eV/Å. La méthode de relaxation employée reprend les précautions nécessaires pour l'approche GGA+U que nous avons décrites pour l'optimisation de géométrie de la composition Eu(SP).

Les énergies totales des quatre systèmes après relaxation des positions atomiques sont reportées dans le tableau 6.6. Les énergies totales des systèmes Eu1-Sr3 et Eu3-Sr1 ne sont séparées que de 13 meV. De même, les systèmes Eu1'-Sr3 et Eu3-Sr1' diffèrent de seulement 20 meV. Ces énergies sont bien inférieures aux différences observées dans

les dopages de Eu^{2+} et Sr^{2+} seuls (> 200 meV) et ne peuvent par conséquent être considérées comme significatives. L'hypothèse d'une plus forte localisation préférentielle de Sr^{2+} vis-à-vis de Eu^{2+} sur le site Ba3 est donc infirmée par ces calculs. Ces résultats reflètent en réalité la similarité tant de la charge que du rayon ionique des cations Eu^{2+} et Sr^{2+} (tableau 4.5). D'un point de vue purement chimique/structural les dopants Eu^{2+} et Sr^{2+} se comportent de manière identique.

Système	Ba1		Ba1'	
	Energie (eV)	ΔE (meV)	Energie (eV)	ΔE (meV)
BASO:Sr3-EuX	-832,744	0	-832,598	0
BASO:Eu3-SrX	-832,731	13	-832,618	-20

TABLE 6.6 – Résultats des relaxations des compositions BASO:Eu-Sr.

6.2.3 Localisation préférentielle et rôle du strontium

La seconde hypothèse émise concernant le rôle du strontium sur la localisation de l'euporium est la réduction de l'effet de localisation préférentielle de Eu^{2+} sur le site Ba3 dans les phases au strontium. Pour considérer cette hypothèse, il est nécessaire d'entreprendre une démarche similaire à celle des calculs effectués sur BASO, c'est à dire une optimisation de géométrie de la phase non dopée puis l'insertion de Eu^{2+} et la relaxation de la structure, mais cette fois-ci pour une phase contenant du strontium en substitution du baryum.

Si nous n'avons pu observer l'effet du strontium que pour un taux maximal de 60% (chapitres 4 et 5), il est ici plus pratique de considérer la composition à 100% de strontium, $\text{Sr}_{13-x}\text{Al}_{22-2x}\text{Si}_{10+2x}\text{O}_{66}$ (notée SASO). En effet, une composition mixte nous obligerait à analyser l'ensemble des répartitions Ba/Sr et, par ailleurs, l'influence du strontium devrait être d'autant plus marquée si son taux est maximal au sein de la maille.

Relaxation de SASO non dopé.

La phase SASO n'ayant pu être isolée, nous ne connaissons pas sa stoechiométrie exacte (chapitre 4). Néanmoins, comme pour la phase au baryum, nous ne nous attachons pas à des énergies absolues mais à des énergies relatives entre différents systèmes. La stoechiométrie employée précédemment est donc à nouveau reprise pour les calculs : une maille constituée de 111 atomes $\text{Sr}_{13}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}$. La structure (positions atomiques) de la phase au strontium n'a également pas pu être déterminée par affinement Rietveld. Seuls les paramètres de maille ont pu être estimés : $a = 9,7185$ et $c = 18,3534 \text{ \AA}$. Ces

paramètres de mailles ainsi que les positions atomiques de la structure affinée de BASO forment donc la structure de départ de la phase SASO. Les atomes de baryum y sont simplement remplacés par des atomes de strontium par le changement du pseudo-potentiel dans VASP.

Les paramètres de calculs et de convergence sont inchangés : forces inférieures à 0,03 eV/Å. Les résultats de la relaxation de la phase SASO non dopée après relaxation des positions atomiques puis des paramètres de maille sont reportés dans le tableau 6.7. Comme pour la relaxation de la phase au baryum, l'optimisation de géométrie a engendré une augmentation du volume de la maille élémentaire.

<i>Structure</i>	Maille <i>a</i> , <i>c</i> , <i>V</i> Å, Å, Å ³	Pression externe	Energie eV
Affinement DRX	9,7185 18,3534 1504,31		
Positions atomiques relaxées	idem	32,09	-820,426
Positions atomiques + maille relaxées	9,8181 18,6346 1555,73	-0,04	-820,985

TABLE 6.7 – Résultat des relaxations sur VASP des positions atomiques puis des paramètres de maille sur la structure SASO.

Relaxation de SASO dopé avec Eu²⁺.

La structure de la phase au strontium ainsi relaxée est reprise et dopée avec l'euprium. Le cation Eu²⁺ est placé successivement dans chacun des sites Sr1, Sr1', Sr2, Sr2' et Sr3 de la structure. Les deux types de pseudo-potentiels de l'euprium, cœur gelé Eu(CG) et GGA+U Eu(SP), sont utilisés. Le terme de Hubbard est maintenu à 3 eV. Seules les positions atomiques sont relaxées et le critère de convergence sur les forces est toujours de 0,03 eV/Å. Les résultats (énergies et pressions des systèmes) sont reportés dans les tableaux 6.8 et 6.9 pour respectivement les méthodes Eu(SP) et Eu(CG).

<i>Eu(SP)</i>	Pression kB	Energie totale eV	ΔE meV
SASO:Eu1	0,81	-829,137	7
SASO:Eu1'	0,93	-829,124	21
SASO:Eu2	0,65	-829,121	23
SASO:Eu2'	0,78	-829,129	16
SASO:Eu3	0,86	-829,145	0

TABLE 6.8 – Résultats des relaxations des compositions SASO:Eu(SP).

Pour les deux méthodes de calcul le système SASO:Eu3 est le plus stable. En revanche,

$Eu(CG)$	Pression kB	Energie totale eV	ΔE meV
SASO:Eu1	-1,52	-821,958	127
SASO:Eu1'	-0,45	-821,935	151
SASO:Eu2	-1,34	-821,786	300
SASO:Eu2'	-1,29	-821,805	280
SASO:Eu3	-1,53	-822,086	0

TABLE 6.9 – Résultats des relaxations des compositions SASO:Eu(CG).

les différences d'énergie avec les autres systèmes sont négligeables pour la méthode GGA+U (Eu(SP)) et sont inférieures à 300 meV pour la méthode cœur gelé alors qu'elles pouvaient atteindre le double dans la phase BASO:Eu (648 meV). Par conséquent, l'effet de localisation préférentielle de l'euporium dans le site Sr3 est beaucoup moins marqué, voire nul, que dans la phase au baryum.

Ces résultats permettent ainsi de valider l'hypothèse effectuée et d'expliquer le rôle du strontium en fluorescence. Dans la phase SASO, les cations Eu^{2+} se placent de manière aléatoire sur les trois sites cristallographiques Sr1, Sr2 et Sr3 de la structure. La quantité de sites Sr1 et Sr2 disponibles étant au moins 12 fois plus importante que celles des sites Sr3, il en résulte une intensité de l'émission bleue GA+GB beaucoup plus élevée que celle de l'émission verte GC.

Finalement, l'effet de localisation préférentielle semble donc être un effet de matrice et ne se présente que dans la phase au baryum. Afin de mieux comprendre l'origine de la localisation préférentielle, nous allons désormais décrire les relaxations observées lors des optimisations de géométrie des compositions BASO:Sr, BASO:Eu(SP) et BASO:Eu(CG).

A retenir.

L'effet de localisation préférentielle des dopants Eu^{2+} est restreint, voire nul, dans la phase au strontium Sr-BASO. Cette absence de localisation préférentielle est probablement à l'origine de l'intense émission bleue des phases mixtes Sr-BASO:Eu²⁺ observée au chapitre 5.

6.3 Description structurale des relaxations de BASO dopé

6.3.1 Description des relaxations structurales provoquées par le dopage du site Ba3

Phase au baryum

Le site Ba3 possède une symétrie C_3 , une multiplicité de 2, une coordinence de 9 et un taux d'occupation partiel (Rietveld : $\text{SOF}(\text{Ba3})=0,17$). L'environnement du site Ba3 après relaxation de la structure non dopée est illustré en figure 6.4a. Les distances inter-atomiques correspondantes ($d(\text{Ba-O})$ DFT) sont reportées en troisième colonne du tableau 6.10. La distance inter-atomique moyenne du site est de 2,82 Å.

L'environnement de ce site après dopage à l'euporium (de type Eu(SP)) et relaxation est illustré en figure 6.4b. Les mouvements des atomes sont peu visibles et il est ainsi plus aisé d'analyser les nouvelles positions atomiques et distances inter-atomiques. Pour ce faire, la distance parcourue lors de la relaxation par chaque atome de la première sphère de coordination du site Eu3 est reportée en seconde colonne du tableau 6.10. Les distances inter-atomiques $d(\text{Eu-O})$ sont, quant à elles, indiquées en quatrième colonne et la différence $d(\text{Ba-O})-d(\text{Eu-O})$ est reportée en dernière colonne.

Tout d'abord, la diminution de la longueur moyenne $\langle d(\text{M-O}) \rangle$ de 2,82 à 2,74 Å indique une contraction du site. Plus spécifiquement, les neuf distances Eu-O se sont raccourcies lors de la relaxation de la structure dopée. La diminution des distances inter-atomiques est due uniquement au réarrangement des ligands puisque la position de l'atome d'euporium n'a elle pas changé (translation nulle).

Afin de mieux mettre en valeur les déformations provoquées par les relaxations, nous avons calculé l'indice de distorsion du site défini par [134] :

$$I_{\text{distorsion}} = \frac{(d_{\text{max}} - d_{\text{min}})}{{}_9 \langle d(\text{M-O}) \rangle} \quad (6.1)$$

où d_{max} et d_{min} sont respectivement la liaison la plus longue et la plus courte du site et ${}_9 \langle d(\text{M-O}) \rangle$ représente la distance inter-atomique moyenne M-O avec les neuf premiers voisins du métal M. L'indice de distorsion diminue ainsi de 0,050 à 0,036 après optimisation de géométrie de la phase dopée. La contraction du site s'est donc effectuée sans créer de déformations mais au contraire en réduisant les disparités dans les distances inter-atomiques Eu-O, avec conservation de la coordinence du site. L'absence de déformations est probablement très stabilisateur du point de vue énergétique et participe assurément à la localisation préférentielle de l'euporium sur le site Ba3. L'origine de cette contraction quasi "homothétique" du site Ba3 provient en partie de la symétrie

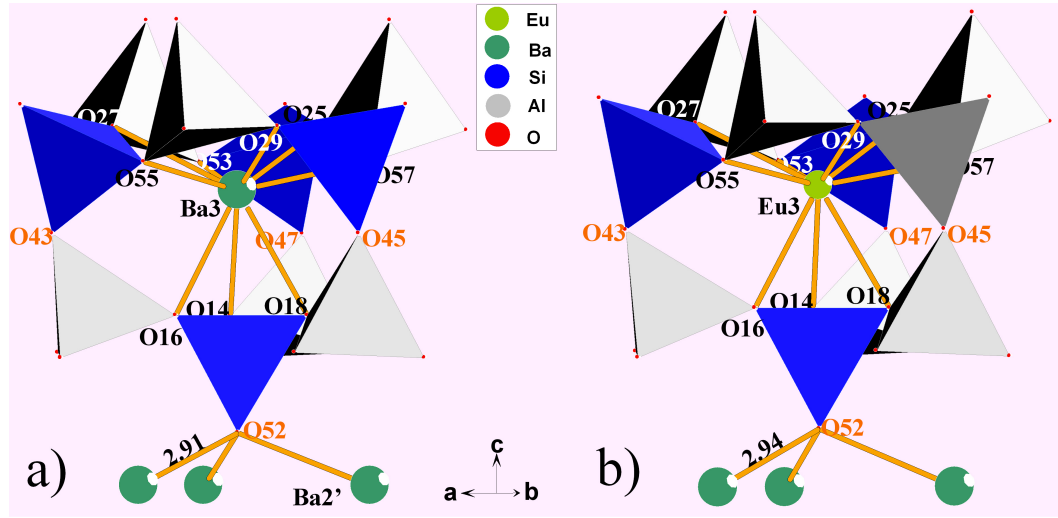


FIGURE 6.4 – a) Environnement de Ba3 et b) environnement de Eu3 (SP) après relaxation structurale.

locale du site (qui doit être proche de la symétrie C_3). D'autre part, les ligands O14, O16 et O18 forment la base d'un tétraèdre non-pontant. Les contraintes sur ce tétraèdre sont moins élevées ce qui doit en faciliter la mobilité. Le degré de liberté supplémentaire de ce tétraèdre a donc pu favoriser le rapprochement des ligands O14, O16 et O18.

<i>Système Eu3</i>	Translation Å	$d(\text{Ba-O})$ DFT Å	$d(\text{Eu-O})$ finale Å	Δd Å
O57	0,08	2,75	2,71	-0,04
O53	0,09	2,75	2,72	-0,03
O55	0,09	2,75	2,71	-0,04
O27	0,10	2,81	2,70	-0,11
O25	0,15	2,81	2,70	-0,12
O29	0,13	2,81	2,70	-0,11
O14	0,11	2,89	2,79	-0,09
O16	0,11	2,89	2,79	-0,10
O18	0,11	2,89	2,80	-0,09
Eu3	0,00			
$\langle d(\text{M-O}) \rangle$		2,82 [9]	2,74 [9]	
$I_{\text{distorsion}}$		0,050	0,036	

TABLE 6.10 – Relaxation de Eu^{2+} dans le site Ba3. Seconde colonne : distance entre les positions avant et après relaxation de BASO dopé. Troisième et quatrième colonnes : distances cation-ligand avant et après relaxation respectivement. Cinquième colonne : variation des distances inter-atome lors de la relaxation. $I_{\text{distorsion}}$ représente l'indice de distorsion du site (voir texte).

De surcroît, les relaxations décrites jusqu'ici pour le dopant europium Eu(SP) dans

le site Ba3 peuvent également s'appliquer aux dopants europium Eu(CG) et strontium. Les résultats des relaxations sont reportés dans le tableau 6.11. Pour les trois dopants, les neuf distances inter-atomiques sont raccourcies lors de la relaxation, seule l'ampleur de la relaxation est modifiée. Notamment, la plus grande contraction du site est obtenue pour le dopant Eu(CG). Cette accentuation de la relaxation est probablement la cause des différences d'énergies importantes relevées entre les systèmes de la composition BASO:Eu(CG) (tableau 6.5).

<i>Système D3</i>	$d(\text{Ba-O})$ DFT Å	Δd Sr-O Å	Δd Eu-O SP Å	Δd Eu-O CG Å
O57	2,75	-0,05	-0,04	-0,06
O53	2,75	-0,05	-0,03	-0,06
O55	2,75	-0,05	-0,04	-0,06
O27	2,81	-0,10	-0,11	-0,16
O25	2,81	-0,10	-0,12	-0,16
O29	2,81	-0,10	-0,11	-0,16
O14	2,89	-0,06	-0,09	-0,16
O16	2,89	-0,07	-0,10	-0,16
O18	2,89	-0,06	-0,09	-0,16
$\langle d(\text{M-O}) \rangle$	2,82 [9]	2,75 [9]	2,74 [9]	2,69 [9]

TABLE 6.11 – Variation des distances dans la première sphère de coordination du dopant dans le site Ba3 lors des relaxations des compositions BASO:Sr, BASO:Eu(SP) et BASO:Eu(CG).

Phase au strontium

Les distances inter-atomiques Sr-O du site Sr3 calculées après relaxation de la phase SASO non dopée sont reportées en seconde colonne du tableau 6.12. Après dopage à l'euporium II du site Sr3 et relaxation de la structure, les distances inter-atomiques Eu-O relevées sont inscrites en troisième et cinquième colonnes du tableau 6.12 respectivement pour les méthodes de calculs SP et CG.

Dans le cas du dopage avec Eu^{2+} de type SP, l'euporium n'engendre presque aucune relaxation du site. La distance inter-atomique moyenne n'est modifiée que d'un centième d'Å, de 2,69 à 2,70Å. Avec la méthode cœur gelé (CG), le site se contracte comme dans le cas de la phase au baryum. Néanmoins, la diminution de la distance inter-atomique moyenne n'est ici que de 0,03 Å (2,66 pour 2,69 Å) alors qu'elle était de 0,12 Å dans la phase au baryum (2,69 pour 2,82 Å). Par conséquent, que ce soit avec la méthode SP ou CG, l'introduction de l'euporium dans le site Sr3 de la phase au strontium engendre beaucoup moins de déformations que dans le cas de la phase au baryum.

<i>Système D3</i>	$d(\text{Sr-O})$	$d(\text{Eu-O})$	$\Delta d \text{ Eu-O}$	$d(\text{Eu-O})$	$\Delta d \text{ Eu-O}$
	DFT Å	SP Å	SP Å	CG Å	CG Å
O29	2,63	2,65	0,02	2,60	-0,03
O27	2,63	2,65	0,02	2,60	-0,03
O25	2,64	2,65	0,02	2,60	-0,04
O53	2,68	2,67	0,00	2,68	0,00
O57	2,68	2,67	0,00	2,68	0,00
O55	2,68	2,67	0,00	2,68	0,00
O14	2,76	2,76	0,00	2,70	-0,06
O16	2,76	2,76	0,00	2,70	-0,06
O18	2,76	2,76	0,00	2,70	-0,06
$\langle d(\text{M-O}) \rangle$	2,69 [9]	2,70 [9]		2,66 [9]	

TABLE 6.12 – Variation des distances dans la première sphère de coordination du dopant dans le site Sr3 lors des relaxations des compositions Sr-BASO:Eu(SP) et Sr-BASO:Eu(CG).

6.3.2 Description des relaxations structurales causées par le dopage des sites Ba1 et Ba2

A titre d'exemple, les résultats de la relaxation de l'environnement du dopant Eu2' (de type Eu(SP)) sont illustrés en figure 6.5 et reportés dans le tableau 6.13. De même que pour le site Ba3, les déformations provoquées par les dopants europium Eu(CG) et strontium sont similaires et ne change qu'en ampleur.

La diminution de la distance inter-atomique moyenne $\langle d(\text{M-O}) \rangle$ indique une contraction du site Eu2' telle qu'observée pour le site Ba3. En revanche, l'augmentation de l'indice de distorsion de 0,221 à 0,318 souligne ici une déformation du site causée par l'insertion de l'euporium. Plus précisément, cette distorsion est provoquée par la tendance de l'euporium à diminuer sa coordinence. En effet, contrairement au site Ba3, uniquement 5 des 7 liaisons avec les ligands se sont raccourcies lors de la relaxation (O36, O64, O28, O52 et O22). La liaison avec le ligand O4 s'est par exemple allongée, ce qui ne s'observait pas dans le site Ba3. Cette réduction de la coordinence de l'euporium semble en majeure partie due au rapprochement des atomes très mobiles que sont le dopant Eu2' (translation de 0,17 Å) avec le ligand non-pontant O52 (0,17 Å). La translation de l'euporium vers le ligand O52 semble avoir également engendré le déplacement important (0,17 Å) du ligand dans la même direction (+a) : O22.

Les relaxations observées autour des dopants Eu1, Eu1' et Eu2 possèdent des points communs avec le système Eu2'. Pour l'ensemble de ces systèmes, la coordinence de l'euporium tend à diminuer. En effet, l'atome d'euporium (ou strontium) se rapproche des ligands les plus proches ainsi que du ligand non-pontant mais s'éloigne des autres

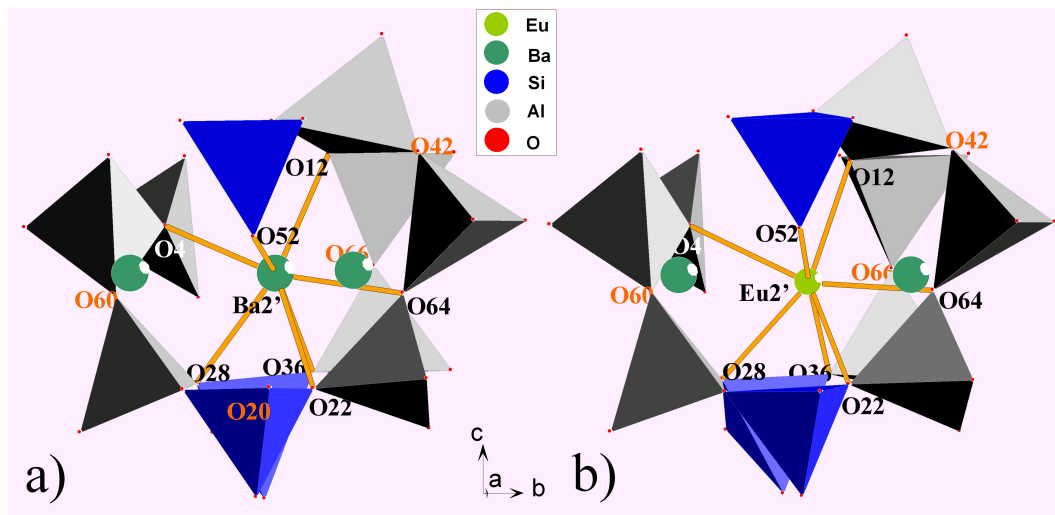


FIGURE 6.5 – a) Environnement de Ba2' et b) environnement de Eu2' après relaxation structurale.

<i>Système Eu2'</i>	Translation Å	$d(\text{Ba-O})$ DFT Å	$d(\text{Eu-O})$ finale Å	Δd Å
O36	0,13	2,71	2,59	-0,13
O64	0,10	2,80	2,65	-0,15
O28	0,16	2,86	2,71	-0,15
O4	0,05	2,90	3,00	0,10
O52	0,17	2,92	2,67	-0,25
O12	0,11	2,97	3,00	0,02
O22	0,17	2,99	2,72	-0,28
Eu2'	0,17			
$\langle d(\text{M-O}) \rangle$		2,88 [7]	2,76 [7]	
$^9\langle d(\text{M-O}) \rangle$		2,98	2,92	
$I_{\text{distorsion}}$		0,221	0,318	

TABLE 6.13 – Translation des atomes et distances cation-ligand de la première sphère de coordination de Eu^{2+} dans le site Ba2' lors de la relaxation de la composition $\text{BaSO}:\text{Eu}(\text{SP})$.

atomes d'oxygène. Contrairement au site Ba3, la relaxation provoquée par l'insertion du dopant ne réduit pas l'asymétrie du site mais l'accentue. Ces déformations élevées se traduisent par l'augmentation de l'indice de distorsion : de 0,22 à 0,42 pour Eu1, de 0,20 à 0,40 pour Eu1' et de 0,17 à 0,27 pour le système Eu2.

Enfin, le dopage avec Eu^{2+} des sites Sr1, Sr1', Sr2 et Sr2' de la phase au strontium mène aux mêmes conclusions que pour le dopage du site Sr3. Les distances interatomiques sont presque inchangées pour la méthode GGA+U (SP) et la contraction des sites est faible vis-à-vis de la phase au baryum pour la méthode cœur gelé (CG).

6.3.3 Analyse des relaxations

Les rayons ioniques des cations Eu^{2+} et Sr^{2+} étant similaires (tableau 4.5), l'insertion de l'euporium II dans la phase au strontium engendre peu de relaxations de la structure. L'énergie du système est donc peu altérée et aucune localisation préférentielle ne prend place.

En revanche, la différence de rayons ioniques entre les cations Ba^{2+} et Eu^{2+} (ou Sr^{2+}) est quant-à-elle importante ($\approx 0,15\text{\AA}$). L'insertion du cation Eu^{2+} (ou Sr^{2+}) en lieu et place d'un cation de baryum implique donc la création d'un espace vide engendrant une relaxation élevée des positions atomiques. Or, la phase BASO comme tout autre alumino-silicate d'alcalino-terreux est composée d'un squelette de tétraèdres rigide formé par des liaisons covalentes Al–O et Si–O. Les liaisons Ba–O (ou Eu–O, Sr–O) sont quant-à-elles à très fort caractère ionique et sont donc moins rigides. *La relaxation du site va donc être limitée par la déformation plus ou moins aisée du squelette de tétraèdres.* Les deux types de relaxation observés dans le cas de la phase BASO:Eu (ou Sr) sont schématisés en figure 6.6a et 6.6b.

Le squelette de tétraèdres y est représenté par un carré noir auquel sont reliés quatre tétraèdres dans la première sphère de coordination du site de l'alcalino-terreux. La plus ou moins grande mobilité de ces tétraèdres est respectivement illustrée par une liaison de type "ressort" ou par une ligne droite. Le cation baryum, représenté par un cercle pointillé, se place préférentiellement à égale distance de chacun des tétraèdres pour former un environnement ionique idéal [36]. Si l'on considère désormais un cation Eu^{2+} (ou Sr^{2+}) de plus faible rayon à la même position, un espace libre est créé et l'environnement du dopant doit se relaxer pour rétablir des liaisons Eu–O suffisamment fortes. L'optimisation de géométrie s'effectue alors selon la mobilité des tétraèdres. Dans le cas où la mobilité est élevée (figure 6.6a), l'ensemble des ligands se rapprochent du dopant. La contraction du site s'effectue de manière "homothétique", la coordinence du site est conservée et les distances dopant-ligand sont homogènes ce qui implique un

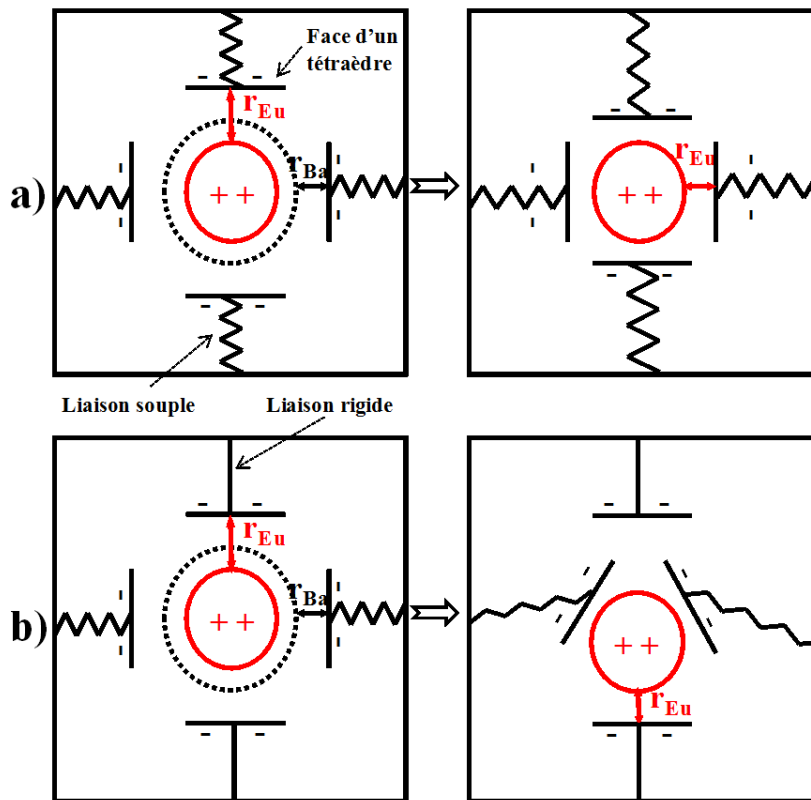


FIGURE 6.6 – Schématisation des relaxations structurales de BASO:Eu dans le cas a) d'un squelette de tétraèdres souple et b) rigide.

faible indice de distorsion. Ce type de relaxation est celle du site Ba3 dont la symétrie et la mobilité particulière des ligands le permet. Dans un second cas (figure 6.6b), la mobilité des tétraèdres est plus restreinte. Dès lors, le dopant est décentré du site pour réduire au maximum les distances qui le séparent des ligands. La relaxation s'effectue de manière asymétrique. La coordinence du site tend à décroître et l'indice de distorsion augmente. Cette situation est celle observée pour la relaxation des sites Ba1, Ba1', Ba2 et Ba2'. Le dopant se déplace généralement vers les ligands plus mobiles, typiquement le ligand non-pontant ou/et les ligands les plus proches.

Dans le premier type de relaxation (site Ba3), la diminution de l'indice de distorsion reflète le peu d'énergie à apporter pour accepter le défaut. Dans le second type (sites Ba1 et Ba2), l'augmentation de cet indice suggère qu'une énergie plus importante est nécessaire. *Le dopant se place ainsi préférentiellement sur le site où l'énergie de création de défaut est la plus faible.* La plus grande symétrie et malléabilité du site Ba3 réduit cette énergie et est donc probablement à l'origine de la localisation préférentielle. Pour conforter ce point de vue, le lecteur doit se rappeler que le site Ba3 de la structure BASO est partiellement occupé et est donc d'une certaine manière, le site sur lequel les lacunes de baryum se localisent préférentiellement. Afin de vérifier cette hypothèse, la lacune de baryum V_{Ba} est placée non pas sur l'un des deux sites Ba3, mais sur les sites Ba1, Ba1', Ba2 et Ba2', la stœchiométrie étant toujours identique ($Ba_{13}Al_{22}Si_{10}O_{66}$). Chacune de ces structures notées BASO:V sont relaxées tel que décrit en partie 6.1. Les résultats sont reportés dans le tableau 6.14. La plus basse énergie est obtenue lorsque la lacune de baryum est placée sur le site Ba3 en accord avec la structure de BASO résolue par méthode Rietveld. L'énergie nécessaire pour déplacer cette lacune sur les autres site est supérieure à 1 eV ce qui indique clairement l'aptitude du site Ba3 à accueillir les défauts, et ce semble-t-il quelle qu'en soit la nature Eu^{2+} , Eu^{3+} , Sr^{2+} ou V_{Ba} .

Sr	Pression kB	Energie totale eV	ΔE meV
BASO:V1	0,04	-823,151	1479
BASO:V1'	-0,02	-823,151	1479
BASO:V2	-0,23	-822,861	1769
BASO:V2'	0,04,09	-822,861	1769
BASO:V3	0,07	-824,63	0

TABLE 6.14 – Résultats des relaxations où le site de baryum inoccupé est successivement le site Ba1, Ba1', Ba2, Ba2' et Ba3. Le calcul est effectué dans une maille de stœchiométrie $Ba_{13}Al_{22}Si_{10}O_{66}$. Les positions atomiques de départ sont celles issues de l'affinement Rietveld.

A retenir.

L'insertion du cation Eu^{2+} dans la phase au strontium SASO engendre peu de relaxation de par la similarité des rayons ioniques des cations Eu^{2+} et Sr^{2+} .

La relaxation du site Ba3 de la phase BASO dopé par Eu^{2+} ou Sr^{2+} s'effectue de manière quasi-"homothétique" contrairement aux sites Ba1 et Ba2 dont l'optimisation de géométrie renforce les asymétries.

La localisation préférentielle du site Ba3 est apparemment due à sa plus grande aptitude à se déformer. Il en résulte une "énergie de création de défauts" inférieure aux sites Ba1 et Ba2.

6.4 Conclusions

A travers les propriétés de fluorescence des composés $\text{BASO}:\text{Eu}$, une localisation préférentielle des cations Eu^{2+} , Sr^{2+} et Eu^{3+} sur le site cristallographique Ba3 a été envisagée. Les calculs DFT, mettant en place la relaxation des structures dopées et le calcul de leur énergie totale, ont pu confirmer la localisation préférentielle des cations Eu^{2+} et Sr^{2+} sur le site Ba3. La vérification de la localisation préférentielle de Eu^{3+} nécessite de plus amples investigations.

D'autre part, l'étude de la fluorescence a permis de mettre en avant un changement de distribution des cations Eu^{2+} sur les trois sites de la structure à mesure que le baryum est substitué par le strontium. Plus particulièrement, l'insertion de strontium favorise la localisation des cations Eu^{2+} sur les sites cristallographiques Ba1 et Ba2 de la structure Sr-BASO . Deux hypothèses pouvant expliquer ce phénomène ont été vérifiées par calculs DFT. La première d'entre elle supposait une force de localisation préférentielle des cations Sr^{2+} plus élevée que celles des cations Eu^{2+} . Cette hypothèse a pu être exclue via les calculs *ab-initio*. La seconde hypothèse étudiée par DFT a quant-à-elle été validée : l'effet de localisation préférentielle sur le site Ba3/Sr3 est restreint, voire nul, dans la phase au strontium $\text{SASO}:\text{Eu}$. A mesure que le taux de strontium augmente, l'effet de localisation préférentielle décroît et la distribution des cations Eu^{2+} s'effectue de manière statistique sur les trois sites cristallographiques d'alcalino-terreux.

La localisation préférentielle des cations Eu^{2+} , Sr^{2+} et Eu^{3+} sur le site Ba3 de BASO peut donc être considérée comme un effet de matrice. Dans la phase au strontium, la similarité des rayons ioniques des cations Eu^{2+} et Sr^{2+} ne nécessite pas de réarrangement

de la structure lors de l'insertion du dopant. En revanche, dans la phase au baryum, la substitution d'un gros cation Ba^{2+} par le cation Eu^{2+} engendre des relaxations de la structure. L'énergie nécessaire à l'accueil du défaut est différente suivant le site cristallographique considéré. Plus le site pourra se déformer aisément et mieux il acceptera un défaut. La symétrie et la malléabilité (présence d'un tétraèdre non-pontant) du site Ba3 peuvent ainsi expliquer l'effet de localisation préférentielle des dopants en son sein. La localisation préférentielle des lacunes de baryum sur le site Ba3, observée par affinement Rietveld et vérifiée par calculs DFT, montre également la meilleure acceptation de tout type de défaut par le site Ba3.

Chapitre 7

Propriétés de phosphorescence et thermoluminescence des composés $(\text{Ba},\text{Sr})_{13-x}\text{Al}_{22-2x}\text{Si}_{10+2x}\text{O}_{66}:\text{Eu}^{2+}$

Par souci de simplification, le terme thermoluminescence (TL) sera employé dans ce chapitre pour désigner soit le *processus* de TL, soit la *mesure* de TL. Le *processus* de thermoluminescence fait référence à un piégeage de porteurs de charge dont la libération thermiquement activée est suivie d'une émission de lumière. Ce processus est ainsi constitué de deux étapes distinctes : l'étape d'excitation (illumination du composé) et l'étape de relaxation (après arrêt de l'excitation). La *mesure* ou acquisition du signal de thermoluminescence consiste en une illumination du composé suivie d'un chauffage à vitesse constante. La quantité de lumière émise lors de la montée en température est alors reportée sur un thermogramme (Intensité émise en fonction de la température). Le terme de phosphorescence fait référence quant à lui à un phénomène de thermoluminescence prenant forme spécifiquement à température ambiante. Ce phénomène se caractérise par des déclins d'émission pouvant aller de la milliseconde à plusieurs heures après cessation de l'excitation.

7.1 Phosphorescence et TL de $\text{BASO}:\text{Eu}$

7.1.1 Phosphorescence

Après arrêt d'une illumination UV, la luminescence des composés $\text{BASO}:\text{Eu}$ perdure et est visible à l'oeil une dizaine de minutes. La couleur observée diffère de celle perçue

sous excitation UV et apparaît légèrement plus bleutée. Pour illustrer notre propos, des photographies du matériau BASO:1%Eu prises à différents temps après cessation de l'excitation sont reportées en figure 7.1. Nous y observons clairement le déclin de l'intensité lumineuse correspondant au phénomène de phosphorescence.



FIGURE 7.1 – Phosphorescence de R-BASO:1%Eu après arrêt de l'excitation à 254 nm pendant 1 minute. De gauche à droite : $t = t_0, t_0 + 10, t_0 + 30, t_0 + 60, t_0 + 90$ s (t_0 correspond au temps juste après arrêt de l'excitation).

Les spectres acquis à différentes étapes de la phosphorescence de BASO:1%Eu sont illustrés en figure 7.2a. Les spectres sont composés de deux bandes centrées respectivement dans le vert et le bleu de manière très similaire à ce qui a été observé sous excitation UV. La luminescence persistante semble donc également due à l'émission de Eu^{2+} dans les trois sites du baryum de la structure BASO. De plus, l'intensité globale des spectres diminue rapidement dans les premiers instants (60 à 100s) puis évolue peu (>100 s). Les mêmes spectres sont illustrées en figure 7.2b après retrait du fond continu et normalisation au maximum d'intensité. Il apparaît nettement que la forme des spectres reste inchangée pour des temps de déclins compris entre 60 et 159 s. En outre, la bande bleue, formée des émissions GA+GB provenant de Eu^{2+} dans les sites Ba1 et Ba2, est toujours plus intense que la bande verte, formée de l'émission GC provenant de Eu^{2+} dans le site Ba3. Cette prédominance de la bande bleue est à l'origine du changement de coloration observée à l'oeil.

A la vue de ce changement de coloration, il peut apparaître tentant de comparer les intensités relatives des deux bandes d'émission entre le mode phosphorescence (figure 7.2a) et fluorescence (figure 5.2). Toutefois, cette comparaison est dangereuse. En effet, les intensités relatives des émissions lors de l'étape d'excitation dépendent de paramètres physiques et expérimentaux (tels que la longueur d'onde d'excitation, la puissance de la source excitatrice, les sections efficaces d'absorption de chaque centre luminescent) totalement différents de ceux mis en jeu lors de l'étape de relaxation (température, sections efficaces de capture des centres luminescents). Le changement de coloration de la luminescence entre l'étape d'excitation (fluorescence) et l'étape de relaxation (phosphorescence) est donc en soit un phénomène qui a de grandes chances d'être observé dès

que le matériau comporte plusieurs types de centres luminescents.

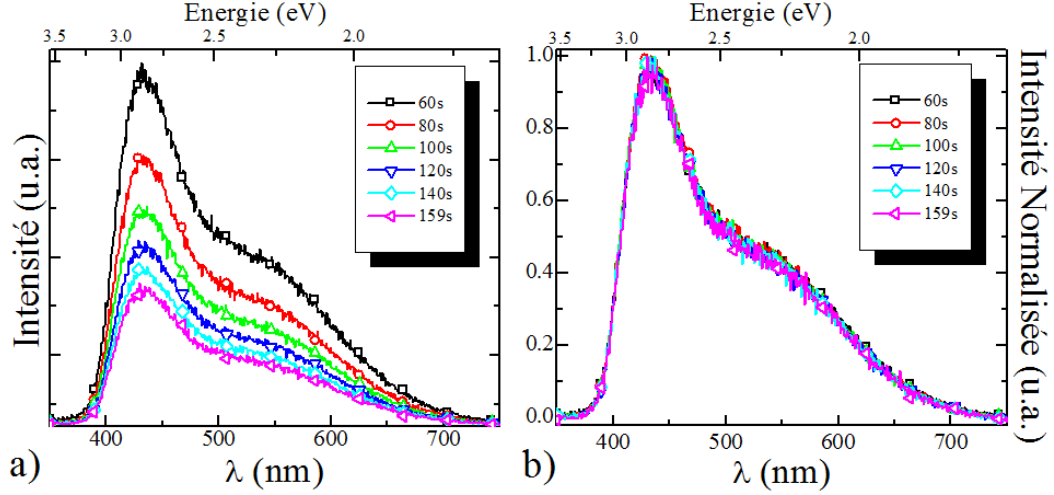


FIGURE 7.2 – Spectres de phosphorescence intégrés sur une seconde de R-BASO:1%Eu ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 4 mn, Camera CCD LPES Nice) acquis après a) 60, 80, 100, 120, 140 et 159s après arrêt de l’illumination et b) normalisés.

Les déclins des émissions à 438 et 534 nm (qui représentent respectivement les maxima des bandes bleue et verte) à température ambiante du composé BASO:0,5%Eu sont illustrés en figure 7.3. L’émission à 438 nm y est la plus intense durant les 900 premières secondes de phosphorescence, en accord avec les résultats précédents sur le composé dopé à 1% (figure 7.2a). Tout comme l’ont effectué de nombreux auteurs avec d’autres matériaux phosphorescents [4, 5, 65–67], les déclins d’émission isothermes (DEI) ont été affinés à l’aide de $i(= 1...n)$ fonctions exponentielles décroissantes via l’expression :

$$I(t) = y_0 + \sum_i I_{0i} e^{-\frac{t}{\tau_i}}$$

où y_0 représente le bruit de fond. L’emploi de fonctions exponentielles suppose une cinétique de dépiégeage / recombinaison du premier ordre, et ce, pour les i pièges supposés (voir chapitre 1.3.1).

Un affinement correct des déclins d’émission nécessite la présence d’au moins cinq fonctions exponentielles. Les résultats de l’affinement sont reportés en tableau 7.1. Les intensités initiales et les temps de vie de chaque fonction sont proches pour les deux émissions 438 et 534 nm. Les résultats de l’affinement sont donc en bon accord avec l’invariabilité du spectre de phosphorescence entre 60 et 159 s (figure 7.2b).

De prime abord, le sens physique d’un tel affinement peut sembler absurde : plus

l'on ajoutera de fonctions exponentielles et meilleure sera l'affinement. La cinétique du premier ordre employée pour réaliser l'affinement n'en est pas pour autant justifiée. Toutefois, nous avons vu au chapitre 1.3.2 que la présence de nombreux pièges peut être une cause de l'apparition de cinétiques de premier ordre. En ce sens, nous avons entrepris une démarche théorique qui montrait comment le sens d'un affinement de la phosphorescence à l'aide de fonctions exponentielles pouvait être vérifié (chapitre 1.3.3). Cette justification nécessite également des mesures de thermoluminescence et sera donc abordée dans la partie 7.1.2 dans le cas des composés BASO:Eu.

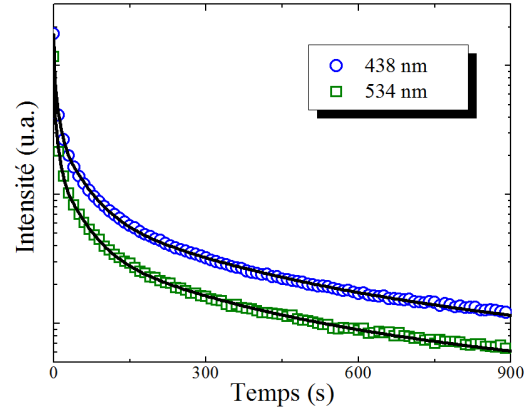


FIGURE 7.3 – Déclin à température ambiante des émissions 438 (bande bleue) et 534 nm (bande verte) de R-BASO:1%Eu ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 4 mn) affinées avec cinq fonctions exponentielles (lignes continues).

	i	1	2	3	4	5
438 nm	I_{0i}/I_{01}	1	0,72	0,28	0,07	0,03
	τ_n (s)	1,02(1)	7,3(1)	43(2)	210(20)	1050(100)
534 nm	I_{0i}/I_{01}	1	0,63	0,21	0,05	0,02
	τ_n (s)	0,82(1)	6,5(2)	41(2)	208(20)	1080(110)

TABLE 7.1 – Résultats des affinements des déclins d'émission 438 et 534 nm du composé BASO:0,5%Eu à 293 K.

Saturation de la phosphorescence.

Afin d'évaluer au bout de quel temps d'excitation l'intensité de phosphorescence sature, nous avons procédé de la manière suivante. Après une nuit dans le noir à tem-

pérature ambiante, le composé BASO:0,5%Eu est illuminé pendant 10 s avec une lampe UV 254 nm (Hg, 6W). Le déclin d'émission à 438 nm est mesurée, immédiatement après arrêt de l'excitation, pendant 10 mn. L'émission étant percevable par l'œil pendant une dizaine de minutes, ce temps a été jugé suffisant pour obtenir une évolution significative. Après 30 mn à température ambiante, le matériau est illuminé 20 s et la phosphorescence à nouveau collectée pendant 10 mn. . . . Les DEI ainsi mesurés pour des temps d'excitation compris entre 10 et 600 s sont illustrés en figure 7.4a. L'intégration des intensités sur les 10 mn d'acquisition en fonction du temps d'illumination est exposée en figure 7.4b.

A mesure que le temps d'illumination augmente, l'intensité de phosphorescence augmente. Cette croissance correspond au remplissage progressif des pièges lors de l'étape d'excitation. Nous remarquerons ici que la mesure de la phosphorescence nous permet de sonder uniquement le remplissage des pièges actifs à température ambiante. Le remplissage de ces pièges est relativement lent puisque la saturation n'est obtenue que pour des temps d'illumination supérieurs à 300 s (figure 7.4b).

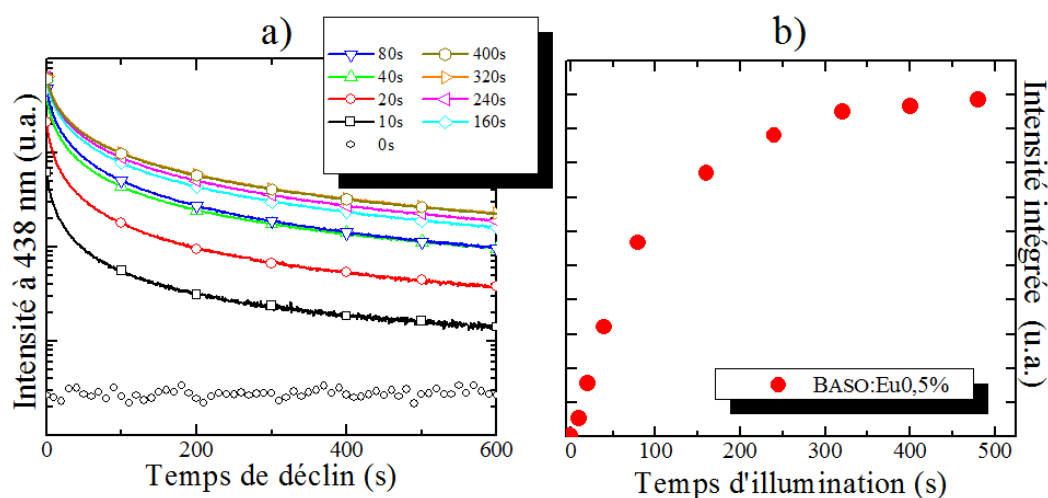


FIGURE 7.4 – a) Phosphorescence de l'émission à 438 nm de R-BASO:0,5%Eu (lampe Hg $\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 6W, acquisition sur spectromètre IMN) pour différents temps d'illumination. b) Intensité de la phosphorescence à 438 nm intégrée sur 600s.

Phosphorescence en fonction du taux d'euprium.

Après arrêt de l'excitation UV, la phosphorescence la plus intense perçue à l'œil est obtenue pour les composés BASO:0,5 et 1%Eu. La couleur de l'émission semble également de plus en plus verdâtre à mesure que le taux d'euprium croît.

Les DEI à 534 et 438 nm de BASO:Eu pour différents taux de dopages sont illustrés en

figure 7.5a et b. Pour des taux de Eu^{2+} compris entre 0,25 et 2%, l'intensité de l'émission à 438 nm (bande bleue) est supérieure à l'intensité de l'émission à 534 nm (bande verte) durant les 300 premières secondes de phosphorescence. Cette prédominance de la bande bleue est en accord avec l'analyse spectrale de la phosphorescence de BASO:1%Eu exposée en figure 7.2. En revanche, pour une concentration d'euporium de 8%, l'intensité de l'émission à 438 nm est moins intense que l'intensité de l'émission à 534 nm. Les intensités relatives des bandes bleue et verte ont donc été modifiées avec l'augmentation du taux d'euporium.

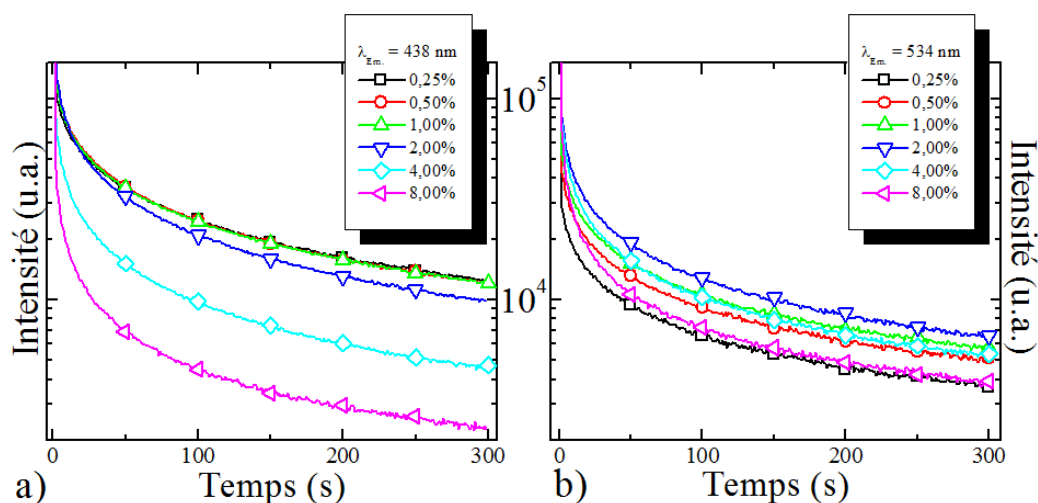


FIGURE 7.5 – Phosphorescence de l'émission a) à 438 nm et b) à 534 nm de BASO:X%Eu ($X=0,25, 0,50, 1, 2, 4$ et 8) ($\lambda_{exc} = 324\text{nm}$, 5mm). Note : les échelles des deux graphes sont identiques et comparables.

Afin de mieux caractériser cette évolution, nous avons intégré l'intensité de phosphorescence émise aux deux longueurs d'onde 438 et 534 nm durant les 300 premières secondes. Les résultats sont reportés en figure 7.6. L'intensité de phosphorescence émise à 438 nm est quasi constante de 0,25 à 1%Eu puis diminue très rapidement au-delà de cette concentration. L'intensité de phosphorescence émise à 534 nm augmente, quant à elle, de 0,25 à 2% puis décroît lentement pour des taux de dopages supérieurs. Le lecteur peut ici comparer ces courbes et celles présentées en figure 5.20b. Ces dernières représentent l'évolution de l'intensité de fluorescence des bandes bleue (GA+GB) et verte (GC) avec le taux d'euporium. Si les intensités relatives entre les bandes bleue et verte sont différentes en fluorescence et phosphorescence, il apparaît en revanche que les évolutions des intensités de ces deux bandes avec la concentration d'euporium est très similaire en fluorescence *et* phosphorescence.

Par conséquent, et comme observé en fluorescence, l'évolution des intensités relatives entre les émissions à 438 nm et à 534 nm avec le taux de dopage est probablement due à l'augmentation du taux de transferts d'énergie résonants. Au fur et à mesure que la concentration d'euporium croît, l'intensité de l'émission verte augmente vis-à-vis de l'émission bleue par transferts d'énergies des centres Eu1/Eu2 vers les centres Eu3.

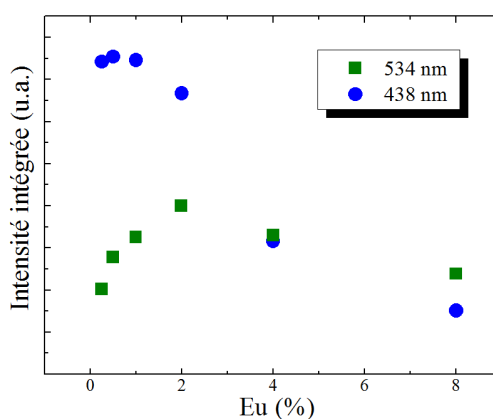


FIGURE 7.6 – Intensité intégrée de la phosphorescence aux longueurs d'onde 438 nm et 534 nm de BASO:X%Eu (X = 0,25, 0,50, 1, 2, 4 et 8).

A retenir.

La phosphorescence des composés BASO:Eu est due aux transitions $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ des cations Eu^{2+} localisés dans les trois sites cristallographiques Ba1, Ba2 et Ba3 de la structure.

L'émission de la bande bleue (GA+GB) induite par les sites Eu1 et Eu2 est particulièrement intense durant l'étape de phosphorescence.

Les transferts d'énergie par interaction dipôle-dipôle des centres bleus Eu1 et Eu2 vers les centres verts Eu3 sont actifs lors de l'étape de relaxation du processus de TL de BASO:Eu.

Le maximum d'intensité de phosphorescence est obtenu pour les composés dopés avec 0,5 à 1% d'euporium.

Les déclins d'émissions sont décomposables en cinq fonctions exponentielles décroissantes.

7.1.2 Thermoluminescence

Afin de découpler l'ensemble des phénomènes qui peuvent avoir lieu dans le processus de TL des composés BASO:Eu, nous ne présenterons dans cette partie que des thermogrammes intégrés sur l'ensemble du domaine spectral du visible (400-800nm). Le chapitre suivant sera entièrement dédié à l'analyse spectrale du signal de thermoluminescence de BASO:Eu.

Le thermogramme du composé R-BASO:1,0%Eu excité à température ambiante et enregistré de 300 à 650 K est représenté en figure 7.7. Le signal de thermoluminescence est constitué d'une large bande asymétrique s'étalant de 293 K à 600 K, dont le maximum d'intensité se situe à 340 K. La très grande largeur à mi-hauteur de la bande ($\approx 100\text{K}$) indique qu'elle est très certainement issue de plusieurs pics de thermoluminescence. Le composé BASO contient donc probablement plus d'un type de pièges comme ceci a été auparavant avancé via l'affinement des DEI (partie 7.1.1).

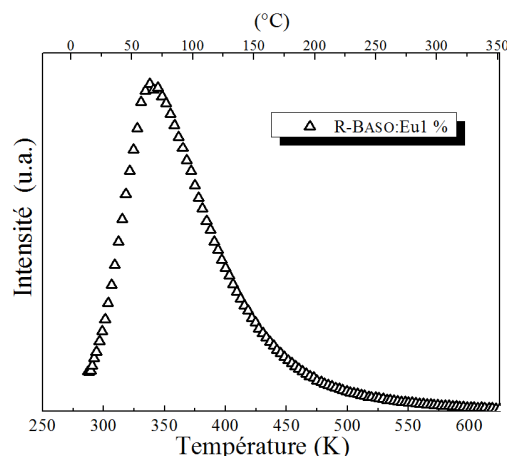


FIGURE 7.7 – Thermoluminescence de R-BASO:1,0%Eu illuminé à 293 K ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 6 W, 4 mn, $q = 1\text{K/s}$, acquisition avec tube photomultiplicateur).

Le thermogramme du composé BASO:1%Eu après illumination à la température de l'azote liquide est illustré en figure 7.8. Le signal est composé d'une première bande s'étendant de 90 à 220 K et d'un second massif plus large qui s'étale de 220 à plus de 600 K. Plus précisément, un maximum d'intensité à 171 K et un épaulement à 181 K peuvent être distingués sur la première bande. Le second massif de TL se compose de pics (ou épaulements) aux températures 236, 247, 263, 292, 314, 330 et 348 K ainsi que d'une lente décroissance de l'intensité de TL au-dessus de 350 K comme préalablement observé en figure 7.7. Cette expérience confirme donc la multiplicité des pièges au sein

du matériau BASO:Eu et indique en première approximation la présence d'au moins neuf pièges dont le dépeuplement est thermiquement activé aux températures 171, 181, 236, 247, 263, 292, 314, 330 et 348 K.

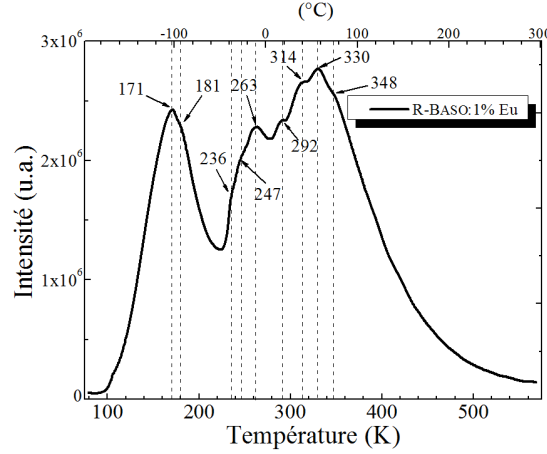


FIGURE 7.8 – Thermoluminescence de R-BASO:1%Eu illuminé à 90 K ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 6 W, 4 mn, $q = 1\text{K/s}$), acquisition avec l'OMA (signal intégré sur l'intervalle 350-800 nm).

Simulation des courbes de thermoluminescence.

La démarche adoptée ici reproduit celle établie au chapitre 1.3.3. Les données issues des affinements des DEI sont employées pour simuler des courbes de thermoluminescence. La correspondance avec les pics de TL expérimentaux observés doit alors nous permettre de déterminer les paramètres physiques des pièges associés.

Tout d'abord, la profondeur et la population initiale des pièges sont calculées avec les résultats des affinements des DEI à 438 et 534 nm (tableau 7.1). Dans le cas d'une cinétique du premier ordre, la population à la fin de l'illumination n_{0i} du piège i est calculée à partir de l'intensité initiale du déclin exponentiel I_{0i} à l'aide de l'expression $n_{0i} = I_{0i}\tau_i$ (n_{0i} est ici en unité arbitraire). La profondeur du piège E_i est, quant à elle, reliée au temps de vie τ_i par l'expression $E_i = k_B T \ln(\tau_i s)$. Le facteur préexponentiel s reste le seul paramètre qui ne peut pas être estimé à partir des déclins d'émission. Les profondeurs des pièges ont ainsi été calculées pour des facteurs préexponentiels allant de $s = 10^9$ à $s = 10^{13}\text{s}^{-1}$. Les résultats issus de l'affinement du DEI à 438 nm sont reportés dans le tableau 7.2. Les profondeurs des pièges ainsi calculées sont comprises entre 0,5 et 1 eV. Le gain d'un ordre de grandeur sur le facteur préexponentiel augmente approximativement la profondeur des pièges de 0,06 eV. Les résultats issus de l'affinement du DEI à 534 nm (non reportés ici) sont similaires au centième d'eV près.

<i>Piège i</i>	n_{0i} (u.a.)	s (s ⁻¹) :	E_i (eV)				
			10 ⁹	10 ¹⁰	10 ¹¹	10 ¹²	10 ¹³
1	8,45.10 ⁵		0,53	0,59	0,64	0,70	0,76
2	4,37.10 ⁶		0,58	0,64	0,69	0,75	0,81
3	1,00.10 ⁷		0,62	0,68	0,74	0,80	0,86
4	1,19.10 ⁷		0,66	0,72	0,78	0,84	0,90
5	2,50.10 ⁷		0,70	0,76	0,82	0,88	0,94

TABLE 7.2 – Population initiale et profondeur des pièges calculés via l’affinement du déclin de l’émission à 438 nm du composé R-BASO:1,0%Eu à 293 K.

Ces paramètres physiques (s , n_{0i} , E_i) sont désormais insérés dans l’équation 1.56a afin de simuler les pics de TL correspondants, selon une cinétique du premier ordre. A titre d’exemple, les thermogrammes ainsi générés pour une valeur de s de 10¹⁰s⁻¹ sont illustrés en figure 7.9. Les cinq pics de TL montrent l’asymétrie commune à une cinétique du premier ordre et leur maxima sont situés à 270, 293, 309, 327 et 344 K. Le signal somme des cinq pics de TL est une large bande avec un épaulement vers environ 320 K. Les maxima de ces cinq pics correspondent relativement bien aux maxima expérimentaux préalablement observés aux températures 263, 292, 314, 330 et 348 K. Le meilleur accord simulation/expérience est en fait obtenu pour des facteurs s compris entre 10⁹ et 10¹⁰s⁻¹ selon le pic. Il peut également apparaître surprenant qu’avec une mesure de déclin d’émission à 293 K, nous soyons capables de sonder un pic de TL dont le maximum se situe à 270 K. Néanmoins, un pic de TL centré à 270 K peut très bien s’étaler jusqu’à une température de 293 K, indiquant une probabilité de peuplement de ce piège non nulle à 293 K et son activité possible en phosphorescence.

Finalement, ces résultats démontrent la présence de cinq pièges actifs en phosphorescence, *i.e.* dont le dépeuplement s’effectue à température ambiante. Il est important de noter que la confirmation de l’existence de ces pièges nécessitait des mesures de TL à basse température, les pics de TL associés à ces pièges ne pouvant pas être distingués sur une simple mesure de TL effectuée à partir de 293 K (figure 7.7). Finalement, la cohérence entre l’affinement des DEI et les mesures de TL permet d’estimer les paramètres physiques de ces cinq pièges :

- le facteur préexponentiel de dépiégeage s est de l’ordre de 10⁹-10¹⁰ s⁻¹,
- les profondeurs de pièges peuvent ainsi être estimées à 0,56, 0,61, 0,65, 0,69 et 0,73 ± 0,03 eV et,¹

1. Les estimations correspondent aux profondeurs de pièges intermédiaires à celles obtenues avec les facteurs préexponentiels $s = 10^9$ et $s = 10^{10}$ s⁻¹ dans le tableau 7.2. La précision de la méthode étant de toute manière limitée, nous n’avons pas jugé utile d’effectuer un affinement plus précis.

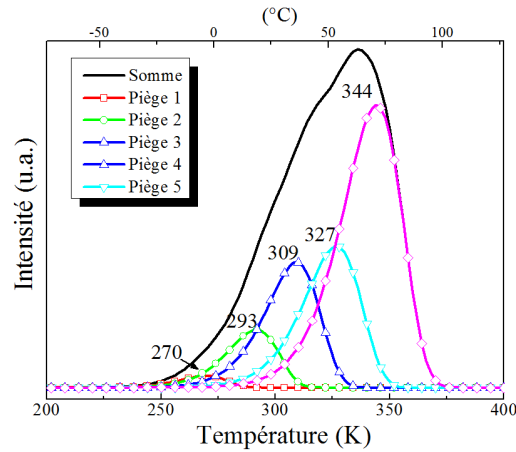


FIGURE 7.9 – Simulation du signal de TL de R-BASO:1,0%Eu à partir de l’affinement des déclin d’émission à 293 K.

- le processus de dépiégeage/recombinaison pour ces pièges suit probablement une loi de cinétique proche du premier ordre.

Les paramètres physiques des pièges retenus sont désormais employés pour simuler un signal de TL après une illumination à température ambiante. Le résultat est illustré en figure 7.10. Le signal simulé est comparé au thermogramme expérimental de la figure 7.7. La comparaison simulation / expérience nécessite ici quelques précautions qui sont exprimées en légende de la figure 7.10

Le signal simulé ne reproduit pas le thermogramme expérimental au-delà de 350 K. Il est en effet impossible de sonder des pièges *haute température* via un déclin d’émission à température ambiante. L’intérêt se porte donc sur la partie basse température du thermogramme ($< 350\text{K}$). Dans cette intervalle de température, l’accord entre le signal simulé et expérimental est très bon et confirme ainsi la validité des paramètres physiques des pièges retenus.

Piège i	1	2	3	4	5
$n_i(60)$ (u.a.)	3.10^0	$6,79.10^4$	$1,76.10^6$	$6,50.10^6$	$1,84.10^7$

TABLE 7.3 – Population des pièges 60 s après arrêt de l’excitation UV. Calculés via les affinements des DEI et l’expression $n_{60i} = I_{60i}\tau_i$ (n_{60i} où I_{60i} représente l’intensité du DEI 60 s après arrêt de l’excitation).

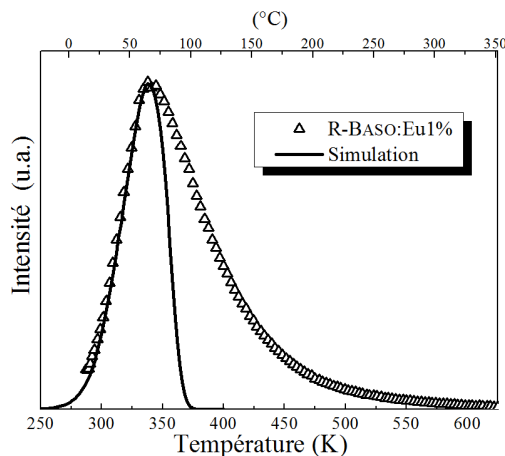


FIGURE 7.10 – Thermogramme simulé (ligne solide) et expérimental (Δ) de R-BASO:1,0%Eu pour une excitation à température ambiante. Simulation : cinétique du premier ordre, profondeurs des pièges 0,56, 0,61, 0,65, 0,69 et 0,73 eV, $s = 10^{10}\text{s}^{-1}$, populations initiales $n_i(60)$ indiquées en tableau 7.3. Il est en effet nécessaire de prendre en compte les 60 s de pause appliquées avant la mesure de TL si l'on veut comparer le signal à l'expérience.

Discussion.

Au chapitre 1.3.3, nous avons présenté à travers une approche analytique, le parallèle entre des mesures de déclin d'émission et des mesures de thermoluminescence. Cette démarche s'appliquait à un système comportant deux pièges et un centre luminescent thermiquement connectés. Dans ce modèle, appelé TCT, la présence d'un (ou plusieurs) piège(s) profond(s) modifie l'intensité et la cinétique *apparente* du premier pic de TL. Plus exactement, la cinétique apparente du premier pic tend, dans ce cas, vers le premier ordre. Nous avons employé cette tendance pour affiner le déclin d'émission calculé avec une fonction exponentielle, correspondant à une cinétique du premier ordre. En employant ensuite la valeur de facteur préexponentiel adéquate, nous étions capables de retrouver le maximum du pic de TL à la bonne température et d'approcher l'énergie d'activation du piège au centième d'eV.

Dans le cas de BASO:Eu, une analyse similaire a été testée et est en parfait accord avec la démarche théorique. La cohérence des affinements des déclins d'émission avec les mesures de TL a permis de distinguer cinq pièges actifs en phosphorescence de profondeurs comprises entre 0,5 et 0,8 eV. Ces valeurs sont réalistes si l'on considère d'autres matériaux phosphorescents tel que $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ dont les profondeurs de pièges sont comprises entre 0,5 et 0,7 eV [86].

Le processus de thermoluminescence de BASO:Eu semble donc rentrer à première vue dans le cadre du modèle des pièges thermiquement connectés (TCT). En effet, le grand nombre de pièges dans le composé BASO:Eu (signal de TL de 0 à 650 K) indique, d'une part, la possibilité d'un tel processus. D'autre part, le succès de la démarche "Affinement des déclin/Mesures TL" laisse supposer une loi de cinétique du premier ordre pour le processus de TL des cinq pièges actifs en phosphorescence. Or, la présence de pièges encore plus profonds, se dépeuplant au-delà de 350 K dans le cas de BASO:Eu (figure 7.8), est à même d'expliquer ces cinétiques du premier ordre *apparentes* dans le modèle TCT. Le facteur préexponentiel de dépiégeage s est estimé à 10^9 - 10^{10} s^{-1} . Cette valeur semble faible vis-à-vis des énergies de phonons employées usuellement (de l'ordre de 10^{13} s^{-1}) et celles mesurées au chapitre 5 (10^{14} s^{-1}). Cependant, des valeurs anormalement faibles de s ont déjà été reportées dans la littérature ([8]). ces valeurs correspondent à des mécanismes de dépiégeage par effet tunnel (piège vers centre luminescent). Un effet tunnel pourrait également expliquer la cinétique du premier ordre observé puisque, dans ce cas, la probabilité de repiégeage est alors nulle.

Finalement, deux processus, apparemment opposés, se présentent à nous. D'une part, un modèle de pièges thermiquement connectés qui implique un mode de transport par bande. D'autre part, une relation piège-europium qui s'effectuerait par effet tunnel. Les expériences qui suivent doivent nous permettre d'apporter de nouveaux éléments sur ces processus.

A retenir.

Les produits BASO:Eu contiennent en leur sein de nombreux pièges (au moins 9) actifs en thermoluminescence. Leur dépiégeage donne lieu à une émission de thermoluminescence dans un large intervalle de température (80 à 650 K pour une montée en température de 1 K/s)

La phosphorescence est attribuée particulièrement à cinq pièges dont les profondeurs sont estimées à 0,56, 0,61, 0,65, 0,69 et $0,73 \pm 0,03 \text{ eV}$.

L'affinement des déclin d'émission à l'aide de fonctions exponentielles est une méthode simple, efficace et adaptée aux matériaux multipièges pour la détermination des profondeurs de pièges.

7.1.3 Processus de TL de BASO:Eu

Localisation des niveaux de l'euprium.

Afin de mieux comprendre les mécanismes de TL de BASO:Eu, nous en avons construit le schéma de bande, illustré en figure 7.11, de la manière suivante. Tout d'abord, le niveau fondamental $4f^7$ de Eu^{2+} est approximativement placé via l'énergie de transfert de charge de Eu^{3+} comme décrit au chapitre 2 (flèche n°1 en figure 7.11) [76]. L'absorption de transfert de charge se situe à environ 260 nm, soit approximativement 4,80 eV sans qu'aucune distinction n'ait pu être mise en valeur pour les différents sites cristallographiques de la structure (figure 5.23). Le niveau $^8\text{S}_{7/2}$ est ainsi placé à 4,80 eV au-dessus de la bande de valence, pour les trois sites, avec une erreur estimée à $\pm 0,5$ eV [75]. Le niveau $4f^65d^1$ peut ensuite être placé grâce à l'énergie de la ligne à zéro phonon (flèche n°2). Cette énergie a précédemment été évaluée à 3,05, 3,04 et 3,02 eV pour les émissions respectives GA, GB (Eu1 et Eu2) et GC (Eu3) (chapitre 5.1.4). Par conséquent, le niveau excité de plus basse énergie de Eu^{2+} se situe à environ $7,8 \pm 0,5$ eV au-dessus du haut de la bande de valence. Des mesures de réflexion diffuse sur un échantillon de BASO non dopé n'ont montré aucune absorption jusqu'à 250 nm. La bande interdite de BASO est donc supérieure à 5 eV. Nous n'avons pas effectué de mesure plus précise de l'énergie de bande interdite. Néanmoins, l'apparition de la luminescence de Eu^{2+} indique que l'état excité de plus basse énergie se situe probablement au-dessous de la bande de conduction [30]. Nous avons ainsi arbitrairement placé le niveau de la bande de conduction de BASO à une énergie de $8,0 \pm 0,5$ eV au-dessus de la bande de valence (flèche n°3). Quelle que soit la véritable valeur de la bande interdite, la position des états excités $4f^6$ de Eu^{2+} aussi haut dans la bande interdite les rendent probablement proches de la bande de conduction. Ce résultat est en accord avec les observations faites sur de nombreuses autres matrices isolantes dopées avec Eu^{2+} et suggèrent la photoionisation possible des cations Eu^{2+} durant l'illumination UV (chapitre 2). Dans ces conditions, une modification de la longueur d'onde excitatrice peut engendrer des conséquences importantes sur les propriétés de TL observées. C'est ce que nous allons désormais vérifier.

Influence de la longueur d'onde d'excitation sur la thermoluminescence.

Les thermogrammes du composé BASO:0,5%Eu illustrés en figure 7.12 ont été effectués après excitation aux longueurs d'onde 254 et 365 nm. Les sources d'illumination sont dans les deux cas des lampes au mercure de puissances similaires (6 W). Les intensités des thermogrammes peuvent donc être directement comparées.

Tout d'abord, l'intensité de TL après illumination à 365 nm est réduite d'un facteur

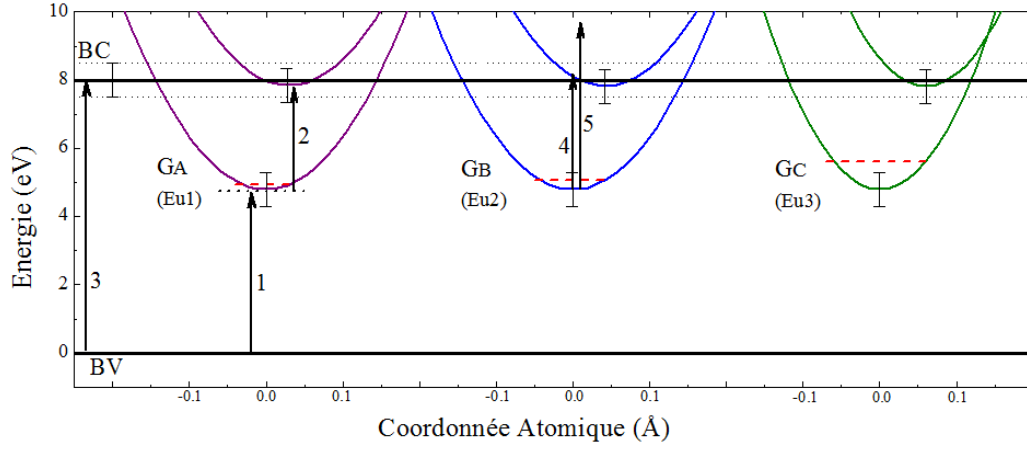


FIGURE 7.11 – Schéma de bande de BASO:Eu. Les courbes de configuration de Eu1, Eu2 et Eu3 sont générées comme en figure 5.18. Flèches 1) énergie de transfert de charge, 2) énergie de la ligne à zéro phonon, 3) énergie de bande interdite.

proche de 10 vis-à-vis d'une illumination à la longueur d'onde 254 nm. Par conséquent, le remplissage des pièges semble moins rapide lorsque l'énergie des photons incidents est plus faible. Cet effet peut s'expliquer de manière simple en se basant sur le schéma de bande de BASO:Eu. Les excitations 365 et 254 nm correspondent à des photons incidents d'énergie respective 3,40 et 4,89 eV. Les photons 365 nm peuplent ainsi un niveau excité de l'euprimum de basse énergie qui se situe probablement près du bas de la bande de conduction (flèche n°4 en figure 7.11). Dans ce cas, la probabilité de recombinaison sur l'activateur est alors plus élevée que celle de création d'un électron libre. En revanche, l'absorption d'un photon 254 nm peuple des niveaux excités (ou directement des niveaux de la BC [80]) de haute énergie (flèche n°5). La mobilité des électrons (masse effective plus faible) sur ces états de la bande de conduction est *a priori* élevée. Ils sont alors plus aisément délocalisés et circulent dans la bande de conduction ce qui favorise leur rencontre avec les pièges. Le peuplement des pièges est alors accéléré, résultant en une augmentation de l'intensité de TL pour un même temps d'excitation. Une analyse identique permet d'expliquer l'augmentation progressive de l'intensité de TL avec la réduction de la longueur d'onde d'excitation dans les phases $\text{Ba}_3\text{SiO}_5:\text{Eu}^{2+}$, $\text{Ba}_2\text{SiO}_4:\text{Eu}^{2+}$ ou encore $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ [84, 89].

Le second effet du changement de longueur d'onde d'excitation concerne les intensités relatives des pics de thermoluminescence. En effet, l'intensité des pics de TL à haute température semble favorisée pour l'excitation à la longueur d'onde 365 nm. Afin de discuter plus aisément de cet effet, les thermogrammes ont été divisés en trois domaines

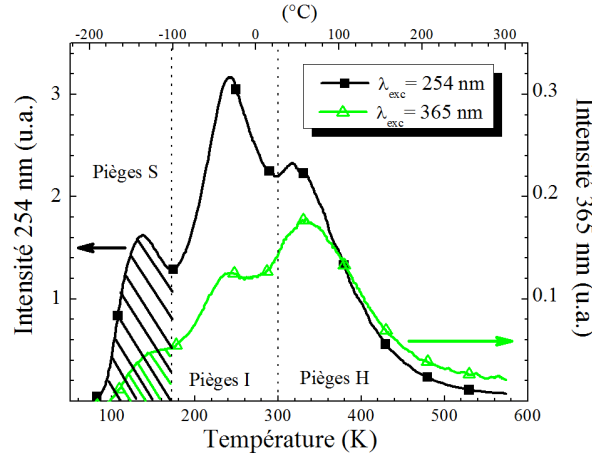


FIGURE 7.12 – Thermoluminescence de R-BASO:0,5%Eu illuminé par une lampe au mercure 254 nm (6W, une raie) et 365 nm à 90 K (6W, large bande centrée sur 365 nm) - ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 240 s, $q = 1\text{K/s}$). Les zones rayées correspondent aux intensités intégrées I_S .

de température. Ces domaines sont définis de la manière suivante :

- de 90 à 175 K, intervalle nommé S qui correspond au dépeuplement des pièges peu profonds,
- de 175 à 300 K, intervalle nommé I qui correspond au dépeuplement des pièges de profondeurs intermédiaires et,
- de 300 à 590 K, intervalle nommé H qui correspond au dépeuplement des pièges de grandes profondeurs.

Les intensités intégrées émises dans les intervalles de température S, I et H sont notées I_S , I_I et I_H . Les rapports des intensités intégrées I_S/I_I , I_S/I_H et I_I/I_H sont quant à eux reportés dans le tableau 7.4. Ces rapports sont plus faibles après une excitation à 365 nm qu'après une illumination à 254 nm. Par conséquent, la proportion d'émission de TL due au dépeuplement de pièges profonds augmente lorsque l'énergie du photon décroît.

Influence du temps d'illumination.

Les thermogrammes du produit BASO:0.5%Eu illuminé pendant 10 s ou 240 s à la longueur d'onde 254 nm sont illustrés en figure 7.13.

Tout d'abord, l'augmentation du temps d'illumination de 10 à 240 s à 90 K a pour effet d'augmenter l'intensité de thermoluminescence d'un facteur proche de 10. Ce facteur est identique à celui obtenu avec les mesures de saturation de l'intensité de phospho-

	240 s $\lambda_{exc} = 365\text{nm}$	240 s $\lambda_{exc} = 254\text{nm}$
I_S/I_I	0,18(3)	0,34(4)
I_S/I_H	0,12(1)	0,43(2)
I_I/I_H	0,68(13)	1,25(15)

TABLE 7.4 – Rapports des intensités de TL de BASO:0,5%Eu émise dans les différents intervalles de température S, I et H. Chaque mesure de TL a été effectuée deux fois et les rapports inscrits sont issus des moyennes des deux mesures (l'écart à la moyenne est indiqué entre parenthèses).

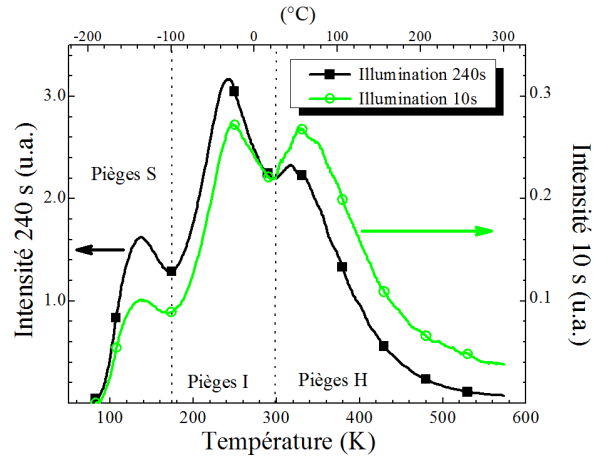


FIGURE 7.13 – Thermoluminescence de R-BASO:0,5%Eu illuminé pendant 10 et 240 s à 90 K ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 6 W, $q = 1\text{K/s}$).

rescence (figure 7.4). Ces résultats confirment ainsi la lente cinétique de remplissage de pièges mais cette fois-ci à 90 K.

De surcroît, l'intensité relative des différents massifs de TL semble également avoir été modifiée. Pour caractériser cet effet, nous avons repris les trois intervalles de température S, I et H précédemment définis et avons calculé les rapports I_S/I_I , I_S/I_H et I_I/I_H (tableau 7.5).

	10 s	240 s
	$\lambda_{exc} = 254\text{nm}$	$\lambda_{exc} = 254\text{nm}$
I_S/I_I	0,30(4)	0,34(4)
I_S/I_H	0,18(1)	0,43(2)
I_I/I_H	0,62(9)	1,25(15)

TABLE 7.5 – Rapports des intensités de TL de BASO:0,5%Eu émise dans les différents intervalle de température S, I et H en fonction du temps d'illumination.

Les trois rapports diminuent lorsque le temps d'illumination décroît de 240 à 10 s. Ces résultats se rapprochent ainsi de ceux observés avec la modification de la longueur d'onde excitatrice : *l'émission de TL provenant des pièges profonds (I vis-à-vis de S et H vis-à-vis de S et I) est favorisée lorsque le taux de remplissage des pièges est faible.*

Analyse.

Les expériences précédentes ont mis en évidence des variations des intensités relatives des bandes de TL avec, d'une part, la modification de la longueur d'onde d'excitation et, d'autre part, l'augmentation du temps d'excitation. Le point commun des deux expériences est *la diminution de l'intensité relative de TL due au dépeuplement des pièges profonds (I_H diminue) lorsque l'intensité totale de TL augmente (i.e. quand le taux d'occupation des pièges à la fin de l'étape d'excitation est élevé).* Ce phénomène peut avoir de multiples origines puisque les intensités relatives des pièges dépendent de nombreux paramètres dont : la concentration respective de chaque piège, la fraction de pièges remplis après arrêt de l'excitation, la connectivité des pièges entre eux...

Parmi les causes plausibles, nous pouvons par exemple relever les mécanismes suivants :

- les électrons libres créés lors de l'étape d'excitation sont capturés préférentiellement par les pièges les plus profonds (ce qui signifie que les sections efficaces de captures des pièges profonds sont les plus grandes),
- la proximité des activateurs Eu^{2+} avec les pièges les plus profonds et le piégeage par effet tunnel [7],

Il nous est toutefois impossible de discuter de tels processus avec le peu d'expériences effectuées et sur un matériau aussi complexe que BASO:Eu.

A l'inverse de ces mécanismes qui ne mettent en jeu que l'étape d'excitation, nous pouvons donner une origine simple et intuitive à ce phénomène. En effet, le modèle de pièges thermiquement connectés (TCT), analysé en détail au chapitre 1.3.2, implique nécessairement des modifications des intensités relatives des pics de TL avec le taux de remplissage initial des pièges (figure 1.14). Dans le cas de BASO:Eu, l'application du modèle TCT peut se décrire de la manière suivante. Dans les expériences de TL 10 s/254 nm et 240 s/365 nm, la fraction de pièges occupés à la fin de l'illumination est faible (intensité totale de TL faible). De nombreux pièges, notamment de type I et H, restent donc inoccupés. Lors de l'acquisition de TL, les pièges peu profonds S sont les premiers dépeuplés. Les électrons libérés sont non seulement capturés par des activateurs préalablement ionisés (donnant lieu à l'intensité I_S) mais sont aussi capturés par des pièges plus profonds inoccupés de type I et H. L'intensité émise par les pièges profonds I_I et I_H sera alors décuplée vis-à-vis de I_S . En revanche, lors de l'expérience 240 s/254 nm, le taux de remplissage des pièges à la fin de l'étape d'excitation est plus élevé. Le *transfert* d'intensité vers les pics de TL à haute température I et H est alors moindre, ce qui doit s'accompagner d'une augmentation des rapports I_S/I_I , I_S/I_H et I_I/I_H . L'augmentation des rapports avec le taux de remplissage des pièges est bien observé dans le cas de BASO:Eu (tableaux 7.4 et 7.5) et appuie ainsi un processus de TL selon le modèle des pièges thermiquement connectés.

La mise en évidence de l'interconnexion *thermique* des pièges de BASO:Eu nécessiterait en toute rigueur des mesures de conductivité thermiquement stimulée. Ce type d'expérience n'étant pas à notre disposition, nous avons toutefois entrepris une mesure de luminescence optiquement stimulée à l'aide d'un simple spectrofluorimètre. Le résultat est illustré en figure 7.14. Le composé BASO:1%Eu est tout d'abord illuminé avec une lampe au mercure 254 nm pendant 4 mn à la température ambiante. Le déclin isotherme de l'émission 450 nm est ensuite mesuré jusqu'à 2400 s (40 mn). Pendant cet intervalle de temps, les pièges actifs en phosphorescence (notons les H^- , dont font partie les cinq pièges préalablement caractérisés) sont dépeuplés, mais pas les pièges plus profonds (notés H^+). A l'instant 2400 s, le matériau est illuminé avec la longueur d'onde 550 nm d'une lampe au xénon. L'intensité de l'émission 450 nm augmente alors rapidement. Cette intensité correspond au dépeuplement optiquement stimulé des pièges H^+ . L'énergie employée ici pour la stimulation optique de 2,26 eV (550 nm) est supérieure à la profondeur estimée des pièges ($\approx 0,75$ eV pour H^-) et est insuffisante pour exciter les cations Eu^{2+} . La différence avec le processus de phosphorescence ou TL est donc

dans la nature des états peuplés par stimulation optique. Ces derniers se situent à plus haute énergie que ceux peuplés par stimulation thermique. Au temps 3000 s, soit après 10 mn de stimulation optique, l'illumination 550 nm est stoppée pendant 60 s. L'intensité diminue brusquement puisque la contribution des pièges profonds a disparu. Au temps 3060 s, une seconde stimulation optique est effectuée et l'on observe à nouveau une augmentation de l'intensité à 438 nm due à la participation des pièges H^+ .

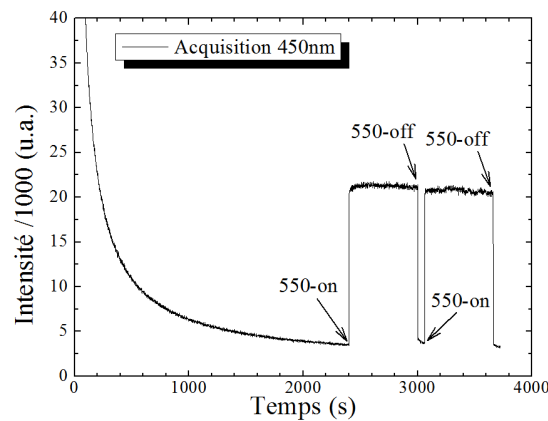


FIGURE 7.14 – Luminescence optiquement stimulée de l'émission 450 nm de BASO:1%Eu (293 K).

Un agrandissement de l'intervalle de temps 2340-3060 s, correspondant à la première stimulation optique, est illustré en figure 7.15. L'intensité avant la première stimulation à 550 nm (<2400s) est d'approximativement 3500 ua. Après l'arrêt de la stimulation optique, l'intensité émise à 450 nm est supérieure à 3500 ua, soit approximativement 4200 ua. *Cette augmentation de l'intensité correspond au repeuplement des pièges H^- lors de l'illumination 550 nm* tel qu'illustré en figure 7.16. Pendant la stimulation optique, les pièges H^+ sont dépeuplés et les électrons libres créés sont capturés, d'une part, par les ions europium et, d'autre part, par les pièges H^- précédemment dépeuplés. Par conséquent, cette expérience démontre bien la possibilité de connexion des pièges de BASO:Eu via la bande de conduction.

L'ensemble des résultats présentés dans cette partie, construction du schéma de bande, mesures de TL après illumination à différentes longueur d'excitation et pour différents temps d'excitation, mesure de luminescence optiquement stimulée, rentre dans le cadre d'un processus de TL avec transport des électrons dans la bande de conduction. Ces électrons sont alors "partagés" entre tous les centres de capture, pièges et centres luminescents ionisés, de manière analogue au modèle des pièges thermiquement

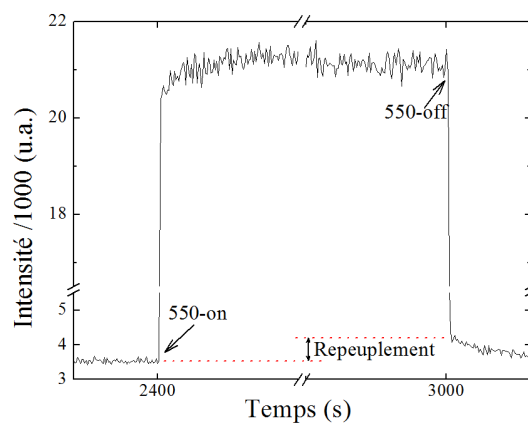


FIGURE 7.15 – Luminescence optiquement stimulée de l'émission 450 nm de BASO:1%Eu dans l'intervalle de temps 2340-3060 s (293 K).

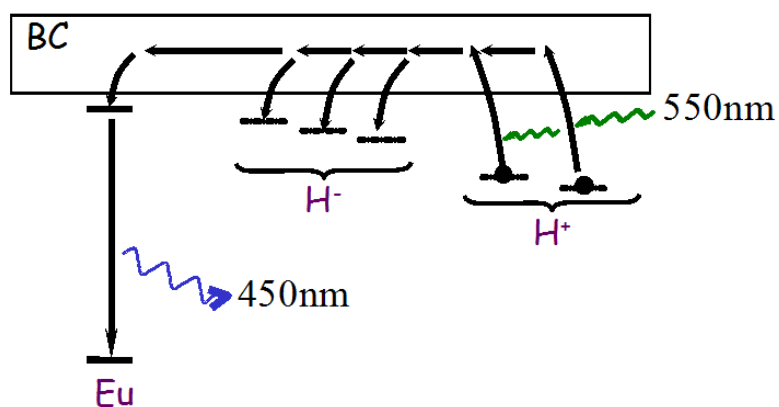


FIGURE 7.16 – Schématisation du mécanisme de repeuplement par stimulation optique dans BASO:Eu.

connectés (TCT) décrit au chapitre 1.3.2.

A retenir.

La localisation des niveaux fondamental et excité de Eu^{2+} implique un mécanisme de TL par ionisation des activateurs et un piégeage d'électrons.

Le taux d'ionisation/remplissage des pièges à la fin de l'étape d'excitation augmente avec le temps d'illumination et l'énergie des photons incidents.

Un faible taux de remplissage des pièges favorise les émissions de TL provenant des pièges profonds. Ce phénomène est en accord avec un modèle de pièges thermiquement connectés.

Les pièges peuvent être dépeuplés par stimulation optique. Les électrons libres ainsi créés sont capturés par l'ensemble des pièges et des centres luminescents ionisés (Les pièges sont "optiquement" connectés).

7.2 Influence du taux d'euporium, de l'atmosphère de synthèse, de l'insertion de strontium et du co-dopage sur la thermoluminescence de BASO:Eu

7.2.1 Influence du taux d'euporium.

Les thermogrammes enregistrés, entre 80 et 580 K, des composés BASO:Eu dopés avec des concentrations de 0,04, 0,5 et 2% d'euporium sont représentés en figure 7.17. En premier lieu, les trois "bandes" de TL notées S, I et H préalablement définies pour le composé BASO:0,5%Eu, sont également discernables sur les produits BASO:0,04 et 2%Eu. Nous pouvons également observer des maxima d'intensité, ou des épaulements, très probablement issus des nombreux pièges que contiennent les matériaux BASO:Eu. La position de ces maxima ou épaulements n'est pas, en première approximation, modifiée lorsque le taux de dopage varie. Les paramètres des pièges (profondeur, sections efficaces) semblent ainsi peu dépendants du taux d'euporium. En second lieu, l'intensité totale de thermoluminescence n'augmente pas proportionnellement avec la concentration d'activateurs. Le maximum d'intensité est obtenue pour le composé dopé à hauteur

de 0,5% de Eu^{2+} , ce qui correspond également au maximum d'intensité perçue par l'œil lors de la phosphorescence.

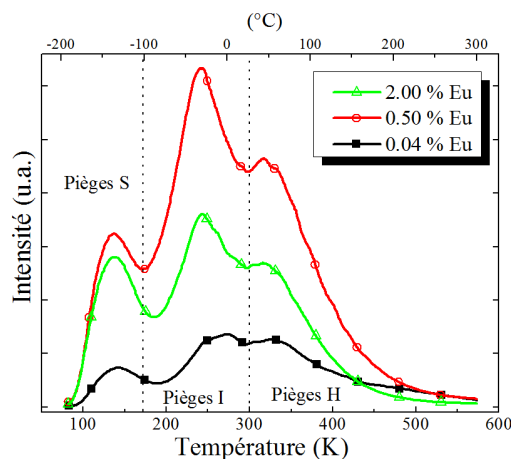


FIGURE 7.17 – Thermoluminescence de R-BASO:X%Eu ($X = 0,04, 0,5$ et 2) - ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 6W , 240 s , $q = 1\text{K/s}$).

Les intensités relatives, émises dans les trois intervalles de températures S, I et H, varient avec le taux d'euporium. En particulier, l'intensité émise dans l'intervalle H est particulièrement élevée, relativement à celle émise dans les intervalles S et I, pour le composé BASO:0,04%Eu. L'intensité de TL, intégrée de 80 à 580 K, est également la plus faible pour ce taux de dopage. Cette évolution est en accord avec le modèle des pièges thermiquement connectés préalablement décrit.

Le maximum d'intensité est ici obtenu pour le composé BASO:0,5%Eu. En conclusion, il semble donc y avoir une corrélation directe entre l'intensité de l'émission bleue lors de l'étape d'excitation et l'intensité de phosphorescence/thermoluminescence lors de l'étape de relaxation.

A retenir.

Le maximum d'intensité de thermoluminescence est obtenu pour les composés dopés à 0,5% d'euporium.

7.2.2 Propriétés de thermoluminescence des composés Sr-BASO:Eu

Après extinction de l'illumination UV, la phosphorescence des composés substitués au strontium Sr-BASO:1%Eu est visible plus longtemps à l'œil humain que pour le produit BASO:1%Eu. De plus, la coloration tend vers le bleu.

En figure 7.18 sont illustrés les déclin de l'émission à 438 nm, à température ambiante, pour divers taux de strontium et à concentration d'euporium constante. L'intensité dans les premières 300 s augmente clairement lorsque le taux de strontium croît de 0 à 40%. Au delà de cette concentration de strontium, l'intensité de phosphorescence stagne. Les DEI à 534 nm suivent le même ordre mais sont approximativement trois fois moins intense que ceux de l'émission à 438 nm. Comme pour les composés BASO:Eu , le spectre de phosphorescence semble donc majoritairement composé de l'émission bleue.

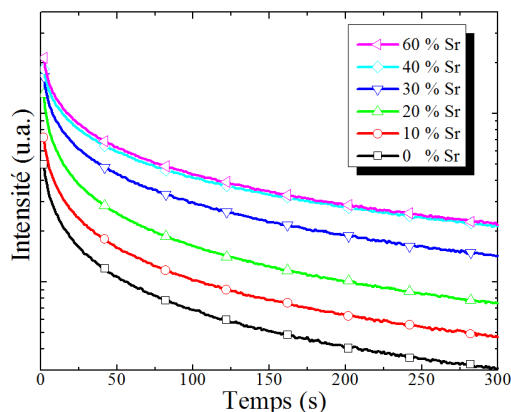


FIGURE 7.18 – Phosphorescence à 438 nm des composés $\text{Sr}_X\text{-BASO:1\%Eu}$ ($X = 0, 10, 20, 30, 40, 60$) - ($\lambda_{exc} = 324\text{nm}$, 5 mn, 293 K).

Les thermogrammes des composés substitués au strontium à hauteur de 20 et 50% sont comparés au thermogramme du matériau sans strontium BASO:1\%Eu en figure 7.19. En premier lieu, le composé 50%Sr présente un étalement de l'émission de TL sur l'ensemble de l'intervalle de température 90-600 K étudié, tout comme le composé non substitué. De plus, nous y retrouvons grossièrement les trois bandes S, I et H si l'on considère les maxima de TL à $\approx 170, 240$ et 320 K. En revanche, le composé $\text{Sr}_{20}\text{-BASO:Eu}$ ne présente quant à lui que l'émission à haute température (intervalle H) avec un léger épaulement à 220 K. Ces différences sont probablement dues au changement de l'environnement chimique des pièges provoqué par la modification de la formulation des matériaux.

En particulier, l'intensité de TL émise dans l'intervalle de température 250 à 400 K, correspondant aux pièges actifs en phosphorescence, augmente avec le taux de strontium. Cette croissance est en accord avec l'augmentation de l'intensité de phosphorescence lorsque la concentration de Sr croît (figure 7.18). Si l'on s'intéresse désormais à

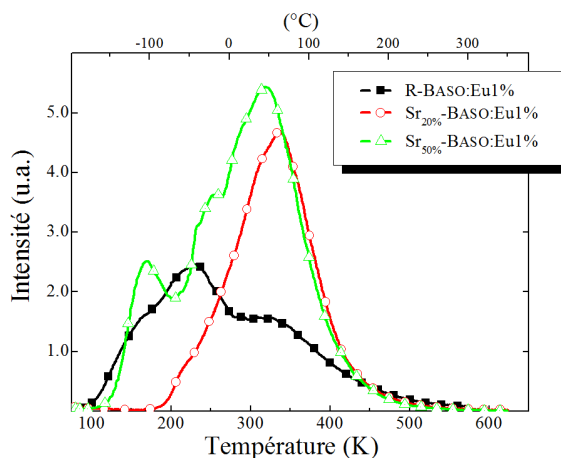


FIGURE 7.19 – Thermoluminescence de $\text{Sr}_X\text{-BASO:1\%Eu}$ ($X = 0, 20, 50$) - ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 6W , 240 s , $q = 1\text{K/s}$).

l'ensemble du thermogramme, l'intensité intégrée augmente également avec le taux de strontium : 5,10, 6,10 et 9,11 u.a. pour les composés respectifs R-BASO:Eu, $\text{Sr}_{20}\text{-BASO:Eu}$ et $\text{Sr}_{50}\text{-BASO:Eu}$.

Ces résultats semblent indiquer que la quantité d'électrons piégés, lors de l'étape d'excitation, augmente à mesure que le taux de strontium dans le composé croît. Nous ferons également remarquer au lecteur que l'intensité de fluorescence de la bande bleue augmente également avec le taux de strontium (figure 5.25). Nous reviendrons sur cette corrélation au chapitre 8.

A retenir.

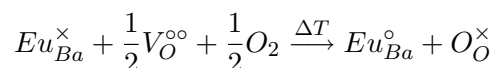
L'intensité de phosphorescence de l'émission bleue est toujours plus intense que celle de l'émission verte dans les composés substitués au strontium.

L'intensité de phosphorescence et thermoluminescence augmente avec le taux de substitution du strontium à taux d'euprium constant.

La croissance de l'intensité de thermoluminescence et phosphorescence avec le taux de strontium pourrait être corrélée avec la croissance de l'intensité de fluorescence de la bande d'émission bleue (GA+GB) dans les mêmes composés.

7.2.3 Recuit sous atmosphère oxydante et phosphorescence

Au chapitre 5, le recuit sous atmosphère oxydante du composé BASO:1%Eu a mis en évidence une diminution d'intensité de la fluorescence (figure 5.24) ainsi qu'une oxydation préférentielle des centres luminescents Eu³. Néanmoins l'objectif initial de cette expérience était d'étudier l'influence du recuit sous air sur les propriétés de phosphorescence avec un but bien précis. L'oxydation d'un cation Eu²⁺ en Eu³⁺ nécessite par respect de l'électroneutralité l'insertion d'un atome oxygène dans le matériau (en surface ou en profondeur) selon l'équilibre 5.1 :



Dans le cas où des lacunes d'oxygène joueraient effectivement le rôle de pièges dans les matériaux phosphorescents, un recuit sous atmosphère oxydante serait ainsi susceptible de diminuer la concentration des pièges. Voyons désormais ce qu'il en est.

Le composé BASO:1%Eu est recuit pendant 5h sous atmosphère oxydante à différentes températures, soient 800, 1000 et 1350°C. Les DEI de l'émission à 438 nm de ces composés est illustrée en figure 7.20. Pour une température de recuit de 800°C, l'intensité de phosphorescence, émise pendant les 300 premières secondes après l'arrêt de l'excitation, est environ dix fois inférieure que pour le composé non recuit. Pour une température de recuit de 1000°C, l'intensité de phosphorescence diminue encore d'un facteur 3. En revanche, pour un recuit à une température supérieure à 1000°C, l'intensité de phosphorescence émise à 438 nm ne semble plus diminuer.

La diminution de l'intensité de phosphorescence à 438 nm, avec la température de recuit, peut être en partie attribuée à l'oxydation des activateurs Eu²⁺ en cations Eu³⁺, comme préalablement observé en fluorescence (figure 5.24). En effet, la diminution de la concentration de centres luminescents implique une plus faible proportion de centres ionisables disponibles, et par conséquent une diminution du nombre d'électrons piégés et de l'intensité de phosphorescence. Toutefois, la comparaison des spectres de fluorescence des composés recuits à 1000 à 1350°C montre une diminution de l'intensité globale (figure 5.24). Cette diminution d'intensité de fluorescence est assurément due à une décroissance de la concentration de Eu²⁺ ce qui pourrait également résulter en une diminution de l'intensité de phosphorescence. Or, l'intensité du DEI à 438 nm des composés recuits à 1000°C et 1350°C sont similaires (figure 7.20). La concentration de centres Eu²⁺ ne semble donc pas être le seul paramètre à prendre en compte pour déterminer l'intensité de phosphorescence des produits recuits.

Les propriétés de luminescence du composé BASO:1%Eu recuit à 1000°C sous at-

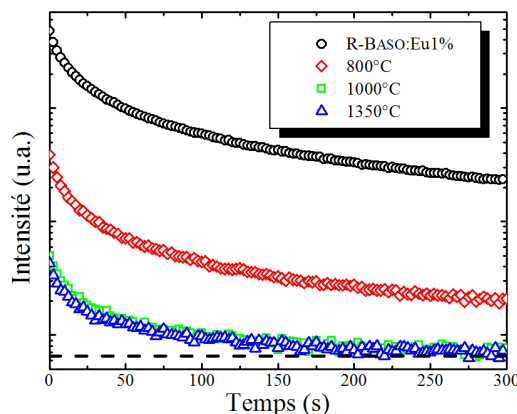


FIGURE 7.20 – Phosphorescence à 438 nm de R-BASO:1%Eu synthétisé sous atmosphère réductrice puis après recuit sous atmosphère oxydante à 800°C (\diamond), 1000°C (\square) et 1350°C (\triangle) ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 6 W, 5 mn, 293 K). La ligne en pointillé indique le fond continu.

mosphère oxydante sont désormais comparées aux propriétés d'un composé non recuit et présentant seulement des traces de cations Eu^{2+} (BASO:Trace%Eu). Les spectres de fluorescence et les déclins d'émission à 438 nm de ces deux matériaux sont respectivement illustrés en figure 7.21a et b.² L'intensité de fluorescence du composé dopé à 1% et recuit à 1000°C est plus importante que celle du produit non recuit et comportant des traces d'euporium. Le recuit sous air n'a oxydé qu'une partie des activateurs. Le composé dopé à 1% recuit à 1000°C conserve ainsi une concentration d'activateurs supérieure au produit comportant des traces de Eu^{2+} . Au contraire, après arrêt de l'excitation, l'intensité de phosphorescence du produit non recuit est supérieure à celle du composé recuit. A la vue des intensités de fluorescence, la plus faible intensité de phosphorescence du composé recuit sous air à 1000°C ne peut pas être attribuable à une plus faible concentration d'activateurs Eu^{2+} . *Le recuit sous atmosphère oxydante a, par conséquent, altéré l'une des étapes du processus de thermoluminescence.*

Discussion.

La réduction de l'intensité de phosphorescence avec les recuits sous atmosphère oxydante semble provenir d'une part, de la diminution du nombre de centre luminescents Eu^{2+} et d'autre part, de l'altération du processus de thermoluminescence. Plusieurs phénomènes peuvent être à l'origine de ce dernier point.

2. Un composé non dopé a volontairement été thermiquement traité dans le même four qu'un produit dopé. Les traces correspondent donc aux vapeurs d'euporium qui se sont dégagées lors de la synthèse.

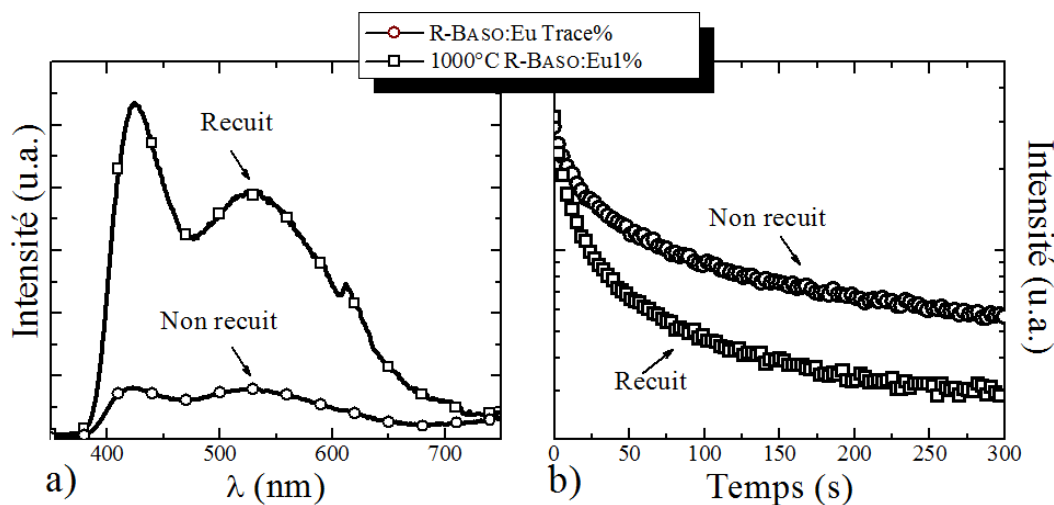


FIGURE 7.21 – a) Spectres de fluorescence d'un composé synthétisé sous atmosphère réductrice présentant des traces de Eu^{2+} (o) et de R-BASO:1%Eu après recuit sous air à 1000°C (\square) - ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 293 K). b) Déclin de l'émission à 438 nm de ces composés ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 6 W, 5 mn, 293 K).

En premier lieu, le recuit sous atmosphère oxydante peut avoir altéré la nature des pièges, en particulier leur profondeur. Dans ce cas, les pièges responsables initialement de la phosphorescence verrait leur dépeuplement s'effectuer à plus basse (profondeur du piège diminue) ou plus haute (profondeur du piège augmente) température résultant en une diminution de l'intensité de phosphorescence. Des mesures de thermoluminescence permettraient de valider ou invalider cette hypothèse.

En second lieu, la possibilité émise de disparition des pièges, migration des lacunes d'oxygène à la surface, est une cause possible de l'altération du processus de phosphorescence. Dans ce cas en effet, la concentration de pièges est censée diminuer induisant une réduction de l'intensité de phosphorescence.

Enfin, une dernière hypothèse peut être émise. Les produits recuits sous atmosphère oxydante possèdent une faible concentration d'euprium au degré d'oxydation II mais en revanche une concentration importante d'euprium au degré III. La présence de ces cations Eu^{3+} peut jouer un rôle majeur dans le processus de TL comme l'ont décrit Basun *et al.* [45]. Les cations Eu^{3+} y sont supposés être des centres de captures à part entière. En effet, ces cations sont chargés positivement et sont donc des centres attracteurs des électrons libres. Que cette capture soit suivie ou non d'une recombinaison radiative comme l'ont défini Basun *et al.* n'a pas d'importance pour l'interprétation qui suit. Lors de l'étape d'excitation UV, les électrons libres créés peuvent être captu-

rés non seulement par les CL ionisés, les pièges, mais également par les cations Eu^{3+} initialement présents comme illustré en figure 7.22. La probabilité qu'un électron libre soit capturé par un piège est donc beaucoup plus faible dans un matériau contenant une forte concentration de cations Eu^{3+} (produit recuit) que dans un produit n'en contenant pas (composé non recuit). A la fin de l'étape d'illumination, la concentration d'électrons piégés dans un produit contenant de nombreux cations Eu^{3+} risque ainsi d'être faible, et son intensité de phosphorescence/thermoluminescence sera alors réduite.

En conclusion, le recuit sous atmosphère oxydante altère le mécanisme de phosphorescence des composés BASO:Eu. Trois hypothèses peuvent être envisagées : réduction de la probabilité de piégeage due à la présence de cations Eu^{3+} , diminution de la concentration de pièges par expulsion des lacunes d'oxygène et modification de la nature des pièges. Enfin, ces trois effets peuvent très bien être cumulatifs. L'identification précise de chaque effet nécessiterait de plus amples mesures expérimentales.

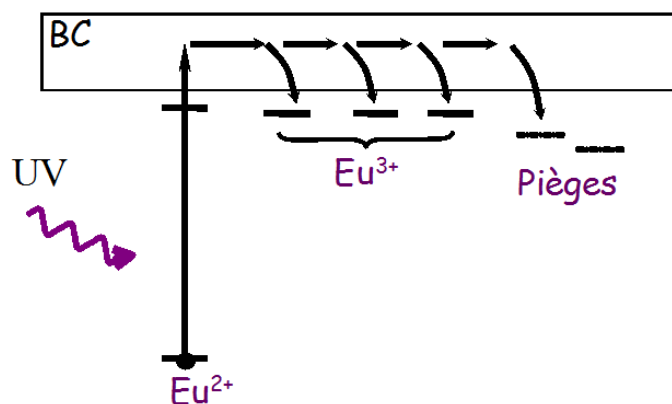


FIGURE 7.22 – Schématisation de l'influence des cations Eu^{3+} sur le processus de thermoluminescence.

A retenir.

Les recuits sous atmosphère oxydante réduisent non seulement la concentration de cation Eu^{2+} mais altèrent également le processus de phosphorescence.

Trois hypothèses sont retenues pour le mécanisme d'altération de la phosphorescence : réduction de la probabilité de piégeage due à la présence de cations Eu^{3+} , diminution de la concentration de pièges par expulsion des lacunes d'oxygène et modification de la nature des pièges.

7.2.4 Influence du co-dopage aux lanthanides.

Le co-dopage aux lanthanides a été effectué dans l'objectif d'augmenter l'intensité et le temps de vie de la phosphorescence tel que cela a pu être observé dans de nombreux matériaux phosphorescents (chapitre 2). Pour ce faire, le composé BASO:1%Eu a été co-dopé avec un 1% de chaque lanthanide, exceptés Eu, Pm et Lu. Le composé BASO:1%Eu sera ainsi toujours pris comme référence afin de comparer les données à concentration d'activateurs Eu, introduites, constantes.

Les spectres de fluorescence de l'ensemble des produits co-dopés sont illustrés en figure 7.23 et y sont comparés à la fluorescence du produit non co-dopé BASO:1%Eu. L'ensemble des spectres sont composés des deux bandes verte et bleue provenant des émissions de Eu^{2+} dans les trois sites du baryum. Des "creux" apparaissent également pour les composés co-dopés avec Pr, Nd, Ho et Er (les inserts de la figure 7.23). Ces creux sont dus à l'absorption par les co-dopants des photons émis par les activateurs Eu^{2+} . L'origine et la position de ces absorptions sont reportées dans le tableau 7.6.

Après décomposition en trois gaussiennes de chaque spectre, aucune influence de la nature du co-dopant sur le rapport des émissions $G_C/(G_A+G_B)$ n'a été mise en évidence hormis pour le cérium. En effet, le co-dopage au cérium entraîne une prépondérance de la bande verte (voir figure 7.23). Ce cas particulier n'a pas été détaillé. En revanche, il apparaît des modifications significatives dans l'intensité globale du spectre avec la nature du lanthanide. S'il serait nécessaire d'effectuer une étude complète avec différents taux de dopants et co-dopants, nous pouvons toutefois effectuer un premier classement des co-dopants :

- La, Ce, Gd, Ho, Er, Tm, Yb augmentent l'intensité de fluorescence de Eu^{2+} (à 293 K),
- Pr, Tb, Dy ne modifient pas l'intensité et,
- Nd et Sm réduisent l'intensité de fluorescence.

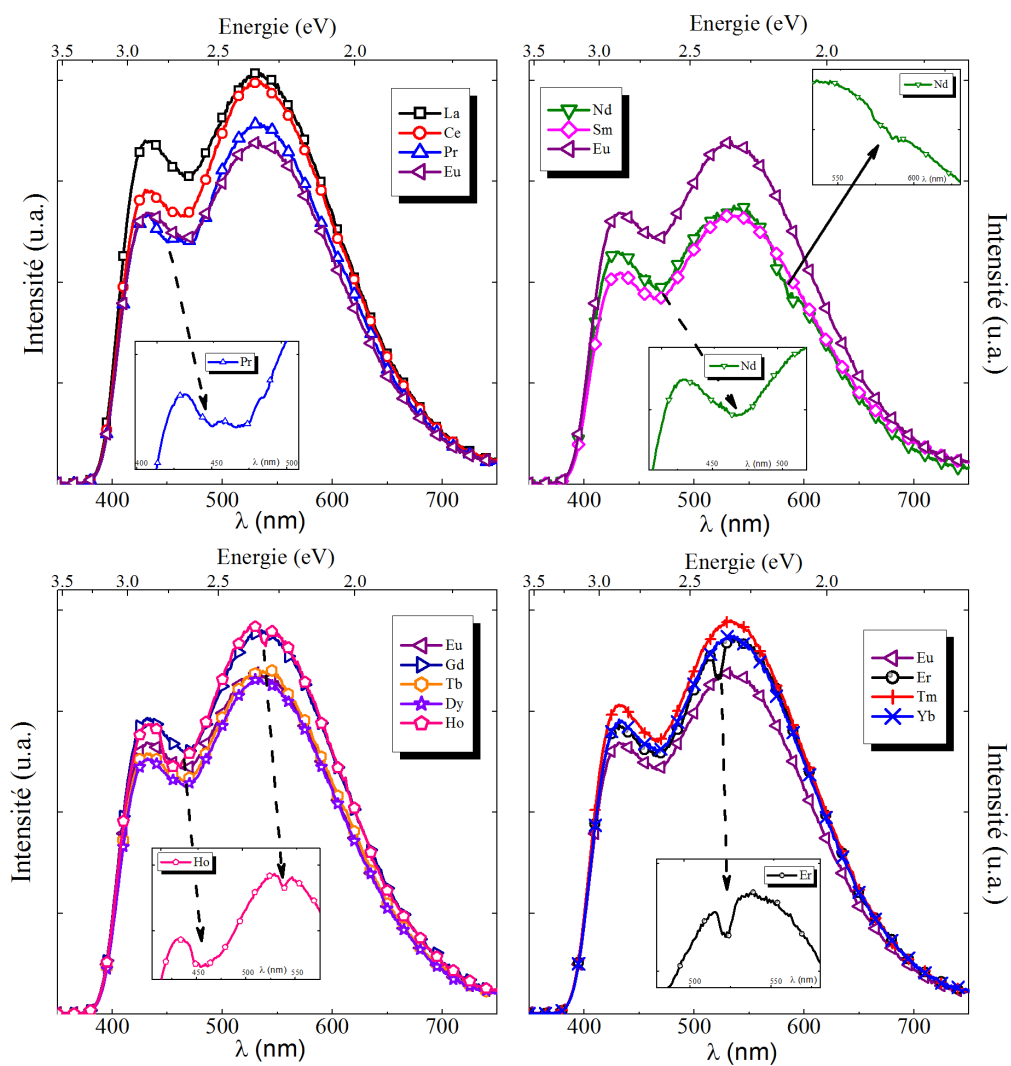


FIGURE 7.23 – Spectres de fluorescence des composés co-dopés aux lanthanides $\text{R-BASO:1\%Eu,1\%Ln}$ ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 293 K). Les échelles d'intensité des quatre graphiques sont similaires.

Ln	Position du creux	Absorption mise en jeu	Réf.
Pr	445	$^3H_4 \rightarrow ^3P_2$	[135]
	470	$^3H_4 \rightarrow ^3P_0$	
Nd	475	$^4I_{9/2} \rightarrow ^2P_{1/2}$	[136]
	580	$^4I_{9/2} \rightarrow ^4G_{5/2} + ^4G_{7/2}$	
Ho	453	$^5I_8 \rightarrow ^5S_2 + ^5F_4$	[137]
	540	$^5I_8 \rightarrow ^5F_1 + ^5G_6$	
Er	522	$^4I_{15/2} \rightarrow ^2H_{11/2}$	[136]

TABLE 7.6 – Absorptions relevées sur les émissions de Eu^{2+} dans $\text{BASO}:\text{Eu}$ par les co-dopants.

Phosphorescence et Thermoluminescence.

Immédiatement après arrêt de l'excitation UV, le composé dopé au praséodyme apparaît comme le plus intense à l'œil. L'efficacité du co-dopage au praséodyme sur les propriétés de phosphorescence est également reportée sur la phase $\text{BaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}$ [90]. Après plusieurs minutes, les composés au néodyme et dysprosium deviennent les produits les plus intenses. Le temps de perception par l'œil reste, toutefois, toujours d'une dizaine de minutes avec les co-dopages au Pr, Dy et Nd.

Les DEI à 438 nm de $\text{BASO}:1\%\text{Eu}$ co-dopés, acquis à température ambiante puis normalisés, sont illustrés en figure 7.24. La normalisation nous permet d'observer l'influence du lanthanide sur la cinétique de dépeuplement / recombinaison. En premier lieu, l'ensemble des co-dopants hormis le samarium montre des déclins d'émission avec des cinétiques plus lentes que le composé non co-dopé. L'ordre de déclin, du plus lent au plus rapide, est pour la première moitié des lanthanides :

$$\text{Nd} \approx \text{Pr} < \text{Ce} < \text{La} < \text{Eu} \approx \text{Sm}$$

pour la seconde moitié :

$$\text{Dy} < \text{Tb} \approx \text{Ho} < \text{Er} < \text{Gd} \approx \text{Yb} \approx \text{Tm} < \text{Eu}$$

et au total : $\text{Nd} < \text{Pr} < \text{Dy} < \text{Ho} \approx \text{Tb} < \text{Ce} < \text{Er} < \text{Tm} \approx \text{Gd} \approx \text{Yb} < \text{Sm} \approx \text{Eu}$

Les thermogrammes, après illumination à température ambiante, des composés $\text{BASO}:1\%\text{Eu}, 1\%\text{Ln}$ sont illustrés en figure 7.25. Les signaux de thermoluminescence de l'ensemble des composés co-dopés sont similaires au produit non co-dopé (figure 7.7). Cette similitude est relativement étonnante si l'on prend en compte l'action des co-dopants

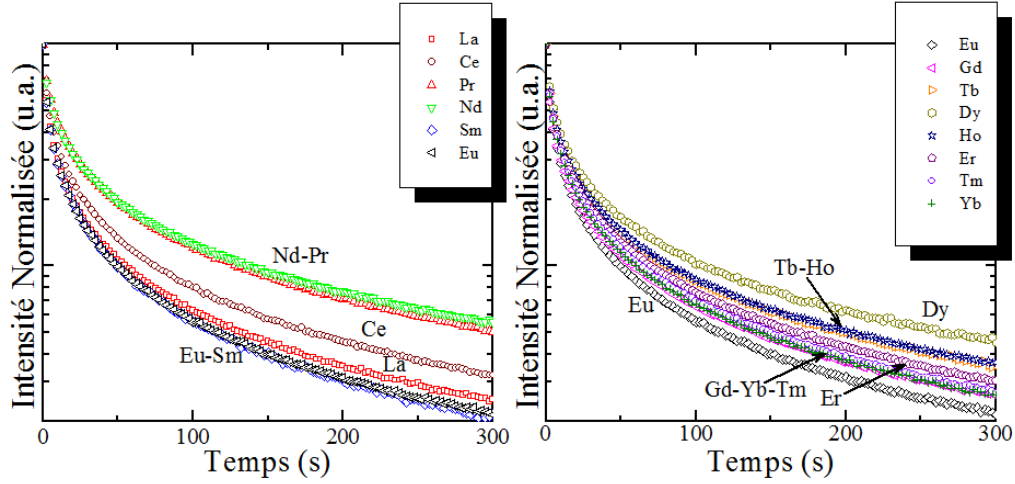


FIGURE 7.24 – Phosphorescence de l'émission à 438 nm des composés co-dopés aux lanthanides R-BASO:1%Eu,1%Ln ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 6 W, 5 mm, 293 K).

Ln^{3+} dans d'autres matrices de types MASO:Eu [138]. Plus précisément, les thermogrammes sont formés d'une bande unique, dont l'intensité croît rapidement, de 293 K jusqu'au maximum situé approximativement à 340 K, puis diminue lentement jusqu'à environ 600 K. Les maxima, intensités intégrées (de 293 à 650 K) et largeurs à mi-hauteur des thermogrammes sont reportés en figure 7.26. Les maxima des bandes de TL sont compris entre 330 et 350 K. Les largeurs à mi-hauteur sont de l'ordre de 80 K, à l'exception des co-dopants Dy (93 K), Nd (104 K) et Yb (108 K) qui présentent un élargissement significatif. Les intensités intégrées dépendent fortement de la nature du co-dopant et nous pouvons ainsi effectuer un classement des lanthanides :

- Pr, Nd, Gd, Tb, Dy et Ho augmente l'intensité intégrée de TL,
- La, Ce, Er, Tm et Yb modifie légèrement l'intensité de TL et,
- Sm réduit l'intensité de thermoluminescence.

Nous pouvons constater que les cinétiques des DEI (293 K) sont corrélées aux intensités mesurées en TL. En effet, les déclin les plus lents sont obtenus pour les co-dopants Pr, Nd et Dy, qui sont eux-mêmes les composés dont l'intensité de TL est la plus élevée. Inversement, les déclin les plus rapides, Eu et Sm, sont aussi les composés présentant les plus faibles intensités de thermoluminescence. Par conséquent, un plus grand taux d'occupation des pièges implique un déclin plus lent de l'émission de phosphorescence.

Discussion.

Les études concernant le rôle du co-dopage à l'aide des lanthanides dans les matériaux phosphorescents présentent généralement les résultats concernant uniquement

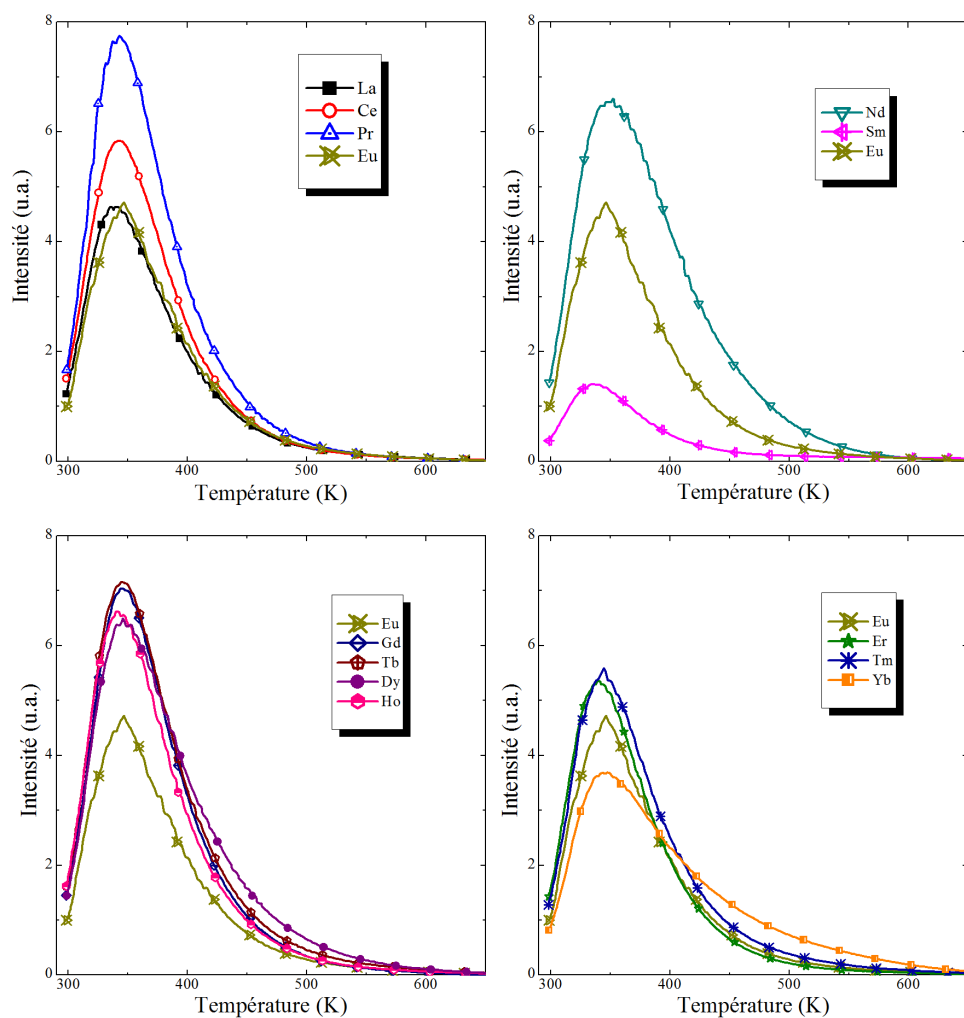
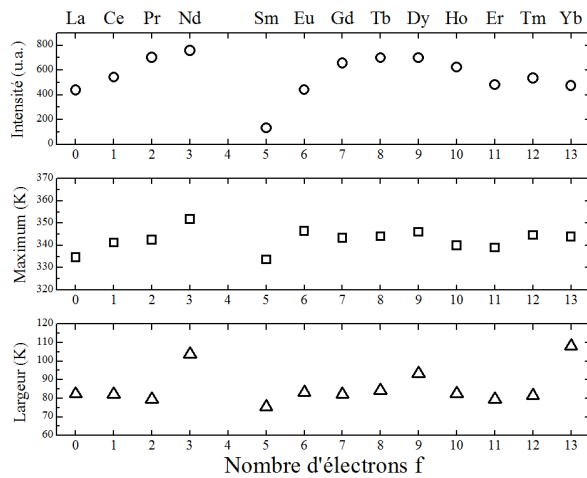


FIGURE 7.25 – Thermoluminescence des composés co-dopés aux lanthanides R-BASO :1%Eu,1%Ln - ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 6 W, 4 mn, 293 K).



Ln	Intens.	Max.	Largeur
La	440	335	82
Ce	541	341	82
Pr	703	342	80
Nd	758	352	104
Sm	134	334	75
Eu	441	346	83
Gd	656	343	82
Tb	699	344	84
Dy	700	346	93
Ho	624	340	82
Er	481	339	79
Tm	537	345	81
Yb	476	344	108

FIGURE 7.26 – Analyse de la thermoluminescence des composés codopés.

l'amélioration ou non des propriétés de phosphorescence ou thermoluminescence. En revanche, l'influence du co-dopant sur le processus de fluorescence est souvent peu analysé. Pourtant, le processus de thermoluminescence/phosphorescence est bien constitué de deux étapes, celle de relaxation habituellement étudiée, mais aussi celle d'excitation. Or, les informations les plus simples concernant l'étape d'excitation sont obtenues via les mesures de fluorescence. Une analyse même succincte de ces dernières peut donc nous apporter des informations sur les mécanismes de phosphorescence/thermoluminescence.

Afin de corrélérer les données de fluorescence et thermoluminescence des produits codopés, nous avons reporté en figure 7.27 les intensités intégrées ($GA+GB+GC$) mesurées sous excitation UV (I_{fluor}) en fonction des intensités intégrées (de 290 à 650 K) lors des mesures de thermoluminescence (I_{TL}).

A partir de ce graphique, les co-dopants de BASO:Eu peuvent être classés en trois catégories :

1. Le co-dopant conduit à une diminution de l'intensité de fluorescence et à une diminution de l'intensité de thermoluminescence par rapport à la référence BASO:1%Eu \Rightarrow cas du co-dopant Sm.
2. Le co-dopant conduit à une diminution (ou pas de modification) de l'intensité de fluorescence et à augmentation de l'intensité de thermoluminescence \Rightarrow cas des lanthanides Pr, Tb, Dy et Nd.
3. Le co-dopant conduit à une augmentation de l'intensité de fluorescence et de l'intensité de thermoluminescence \Rightarrow cas des lanthanides La, Yb, Er, Tm, Ce, Ho et Gd.

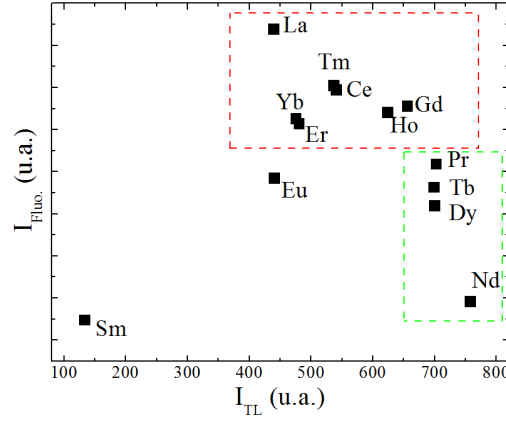
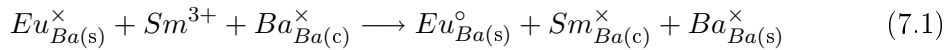


FIGURE 7.27 – Intensité de fluorescence des émissions GA+GB+GC ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 293 K) des composés co-dopés aux lanthanides R-BASO:1%Eu,1%Ln reportée en fonction de l'intensité intégrée de thermoluminescence ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 6 W, 4 mn, 293 K, intégration de 293 à 650 K).

Le samarium est connu pour diminuer l'intensité de phosphorescence et thermoluminescence des composés dopés avec Eu^{2+} [109]. L'importante stabilité de cet élément au degré d'oxydation II suppose la possibilité de l'existence conjointe des cations Eu^{2+} et Sm^{2+} dans le composé. La présence des cations Sm^{2+} a effectivement été prouvée par spectroscopie dans le matériau $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu},\text{Sm}$ [139]. Les mêmes auteurs attribuent la diminution de l'intensité de thermoluminescence par une disparition des pièges causée par la présence des cations Sm^{2+} . Néanmoins, un mécanisme plus simple basé sur l'oxydo-réduction du couple $\text{Sm}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ peut être invoqué. En effet, l'insertion de cations Sm^{2+} dans le composé phosphorescent (ici sur un site de baryum de BASO:Eu) peut accroître la concentration de cations Eu^{3+} résiduels dans le matériau suivant l'équilibre :

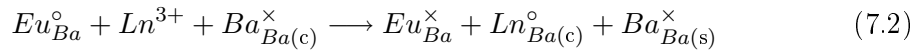


où les indices (c) et (s) indiquent un site au cœur de la structure ou à la surface. La concentration d'activateurs Eu^{2+} dans le composé co-dopé est alors plus faible que sans co-dopage avec Sm. En ce sens, l'addition de Sm induit des conséquences identiques à un recuit sous air (partie 7.2.3). L'oxydation des activateurs Eu^{2+} en Eu^{3+} par l'insertion de Sm est donc probablement à l'origine de la réduction des intensités de fluorescence et thermoluminescence comme observé dans le cas de BASO:Eu. Le samarium est un

poison de TL, parce qu'il est avant tout un poison pour la fluorescence. Ces résultats soulignent l'importance d'effectuer une analyse succincte de la fluorescence pour mieux comprendre les mécanismes de TL.

Pour le second groupe de lanthanides (Pr, Tb, Dy et Nd), la diminution de l'intensité de fluorescence peut s'expliquer, en première approximation, par l'augmentation de l'intensité de thermoluminescence. En effet, la croissance de l'intensité de TL est la signature d'une augmentation du nombre d'électrons piégés. Ces électrons proviennent d'activateurs Eu^{2+} ionisés lors de l'étape d'excitation. Une concentration élevée d'électrons piégés implique donc une diminution de la concentration effective d'activateurs à l'état Eu^{2+} et réduit donc l'intensité de fluorescence.

Le dernier groupe de lanthanides (La, Ce, Gd, Ho, Er, Tm et Yb) se caractérise par une augmentation de l'intensité de fluorescence de Eu^{2+} et de thermoluminescence. Contrairement au groupe précédent, la croissance de I_{flu} ne peut donc pas être attribuée à une diminution du taux de piégeage, auquel cas l'intensité de TL diminuerait aussi. L'explication la plus simple réside encore dans la considération des équilibres d'oxydo-réduction des couples $\text{Ln}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$. En effet, malgré des synthèses sous atmosphères réductrices, des cations Eu^{3+} résiduels peuvent rester présents au sein de la matrice [68, 83]. Dans une matrice d'alcalino-terreux (Ca, Sr ou Ba), ces cations substituent donc des sites M^{2+} (création d'un défaut Eu_M°) et nécessitent une compensation de charge par respect de l'électronéutralité. La compensation de charge est probablement effectuée par des impuretés ou des lacunes cationiques. Les lanthanides co-dopants s'insèrent également au degré d'oxydation III et vont donc modifier l'équilibre des charges. L'introduction du lanthanide Ln^{3+} peut ainsi s'effectuer par réduction d'un Eu^{3+} résiduel via l'équilibre suivant :



L'insertion d'un lanthanide permet alors une augmentation de la concentration d'activateurs Eu^{2+} impliquant une augmentation de l'intensité de fluorescence et thermoluminescence comme observé dans le dernier groupe de lanthanides (La, Ce, Gd, Ho, Er, Tm et Yb) dans BASO:Eu.

Parmi ce dernier groupe figurent les co-dopants ytterbium et thulium. Ces éléments sont également connus pour leur stabilité au degré d'oxydation II. De même que pour le samarium, nous pourrions attendre une diminution de l'intensité de fluorescence et thermoluminescence. La différence de comportement de Yb^{2+} et Tm^{2+} est peut être due à leur plus faible rayon ionique (1,14 et 1,09 Å) vis-à-vis des cations Sm^{2+} (1,27 Å)

et Eu^{2+} (1,25 Å) [139]. Dans le cas où le co-dopant substitue un cation Ba^{2+} (1,42 Å), tel que dans BASO:Eu, les différences de rayons ioniques suggèrent *une stabilisation préférentielle des cations Eu^{2+} plutôt que des cations Yb^{2+}* . L'introduction de Yb s'effectue alors majoritairement au degré d'oxydation III et explique ainsi son appartenance au dernier groupe de lanthanide dans BASO:Eu. Au contraire, le rayon de Sm^{2+} étant le plus proche de celui de Ba^{2+} , la stabilisation des cations Sm^{2+} s'effectue au détriment des cations Eu^{2+} . Cette hypothèse reviendrait à dire que le potentiel d'oxydo-réduction du couple $\text{Ln}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ dépend de la structure dans laquelle s'effectue la substitution ce qui paraît *presque* évident. A titre d'exemple, l'ytterbium est répertorié comme possédant un plus grand effet "poison" de la phosphorescence/thermoluminescence dans les phases au calcium que dans les phases au strontium [37]. Ce phénomène pourrait illustrer le rôle de la matrice sur le couple d'oxydo-réduction.

Enfin, nous avons également pu observer des modifications des formes des thermogrammes pour les co-dopants Yb, Dy et Nd (tableau 7.26). L'élargissement de la bande de TL observé peut être attribué, suivant différents modèles, à la modification de la profondeur des pièges [68], ou le piégeage des électrons par le co-dopant lui-même [69, 102]. Le rôle des cations Eu^{3+} sur le processus de recombinaison, tel que décrit en partie 7.2.3, pourrait toutefois également jouer un rôle.

A retenir.

Le co-dopage avec l'ensemble des lanthanides à l'exception de Sm permet d'augmenter le temps de phosphorescence et accroître l'intensité de thermoluminescence.

L'influence du co-dopage sur les propriétés de fluorescence et thermoluminescence sont étudiées. Les mécanismes d'oxydo-réduction du couple co-dopant/activateur $\text{Ln}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ semblent jouer un rôle sur les concentrations de centres luminescents Eu^{2+} au sein du matériau.

7.3 Conclusions

La phosphorescence des composés BASO:Eu dure une dizaine de minutes à l'œil sous excitation UV. La coloration des produits est alors bleue-blanche et tend vers le vert pâle lorsque la concentration d'euprium augmente. L'analyse spectrale de l'émission de phosphorescence montre l'apparition des bandes d'émission bleue et verte observées sous excitation UV. La luminescence persistante peut ainsi être attribuée aux émissions

de Eu^{2+} au sein des trois sites cristallographiques Ba1, Ba2 et Ba3 de la structure. Les cinétiques de déclin d'intensité de ces trois émissions sont apparues similaires à température ambiante. De plus, l'intensité de phosphorescence peut être optimisée en ajustant le taux d'euporium à 0,5 à 1%, mais également en substituant le baryum par du strontium et en co-dopant le composé avec Pr et Dy principalement.

Les mesures de thermoluminescence ont démontré l'existence d'un grand nombre de pièges au sein des composés BASO:Eu. L'analyse conjointe de la TL et des déclins d'émission a permis de mettre en avant l'activité (dépeuplement thermiquement stimulé) de cinq pièges lors de la phosphorescence et d'en estimer les profondeurs à 0,56, 0,61, 0,65, 0,69 et $0,73 \pm 0,03$ eV. Du point de vue du processus de TL, la localisation des niveaux fondamentaux et excités de Eu^{2+} suppose une ionisation possible des activateurs Eu^{2+} , de par la proximité des états $4f^6 5d^1$ avec la bande de conduction. L'augmentation de l'énergie des photons excitateurs permet ainsi d'accélérer le taux de photoionisation/taux de piégeage. De surcroît, un faible taux de remplissage des pièges favorise l'émission de TL provenant des pièges profonds (pics de TL à haute température). Cet effet, allié à la probable cinétique de dépiégeage/capture du premier ordre des pièges de profondeurs intermédiaires rentre dans un cadre de pièges thermiquement connectés, décrit théoriquement au chapitre 1.3.2. La connexion des pièges, soit un transport des électrons dépeuplés par la bande de conduction, a été mise en évidence par des mesures de luminescence optiquement stimulée.

Les recuits sous atmosphère oxydante des composés BASO:Eu influent sur le processus de thermoluminescence. La réduction de la concentration de pièges, ou la création de centres Eu^{3+} , "poisons" de thermoluminescence, peuvent ainsi être envisagées. Le rôle des cations Eu^{3+} a également été pris en compte dans l'action du co-dopage avec les lanthanides. La relation entre les intensités de fluorescence et thermoluminescence des composés BASO:Eu,Ln s'explique en partie par l'habileté du co-dopant Ln^{3+} à réduire ou non les activateurs europium lors de la synthèse. La force des couples d'oxydo-réduction $\text{Ln}^{3+}/\text{Eu}^{2+}$ et l'effet de matrice sur ce couple semble un sujet d'investigation prometteur.

La nature des pièges des produits BASO:Eu n'a pas été discutée à cause de la complexité du composé. Toutefois, les électrons libres, porteurs de charge négative, sont certainement piégés par des défauts chargés positivement. Les défauts les plus probables dans un oxyde sont alors des lacunes d'oxygène (chapitre 2). Dans le cas des composés BASO:Eu, cette supposition ne paraît pas aberrante. En effet, la structure de BASO est composée de 13 sites d'oxygène cristallographiquement distincts. A cela, il faut ajouter les modifications d'environnement chimique de chaque site provoquées par l'arrangement

Al/Si et l'occupation partielle du site Ba3 (chapitre 4). En ce sens, de nombreux types de lacunes d'oxygène peuvent être formés induisant le grand nombre de pièges perçus en thermoluminescence.

Enfin, la substitution du baryum par le strontium a souligné une corrélation entre l'intensité de thermoluminescence et l'intensité de l'émission de la bande bleue lors de l'étape d'excitation. La multiplicité du nombre de centres luminescents dans le composé BaSO:Eu semble ainsi jouer un rôle direct sur les propriétés de phosphorescence. L'analyse spectrale de la thermoluminescence, étudiée dans le chapitre 8, doit nous permettre d'apporter quelques éléments de réponses

Chapitre 8

Analyse spectrale de la thermoluminescence de BASO:Eu

8.1 Spectres de TL de BASO:1%Eu

Dans le chapitre présent, nous nous focaliserons sur l'analyse spectrale des mesures de thermoluminescence et des déclins d'émission isothermes enregistrés sur les échantillons BASO:1%Eu et BASO:0,04%Eu. La luminescence émise par l'échantillon dans le domaine visible est analysée au moyen d'une caméra CCD. Les appareillages, conditions d'acquisition et traitement des données sont explicités au chapitre 3.

Nous présenterons, dans un premier temps, les analyses spectrales de la thermoluminescence de BASO:1%Eu illuminé à deux températures différentes (293 et 80 K). Ces résultats ont mis en exergue une influence surprenante de la température d'excitation sur le spectre d'émission de la thermoluminescence. Nous analyserons donc, dans un second temps, le rôle de la température d'excitation et proposerons une origine physique à ce phénomène.

8.1.1 Spectres de TL de BASO:1%Eu illuminé à 293 K

Le thermogramme de 293 à 580 K résolu en longueur d'onde du composé BASO:1%Eu excité à température ambiante est reporté en figure 8.1a. Le fond continu a été retiré suivant la procédure établie au chapitre 3. L'intensité de lumière émise y est représentée par un code de couleur. Plus spécifiquement, l'intensité de TL croît lorsque l'on passe du bleu au rouge. A la vue de la figure 8.1a, le signal de TL est constitué, à toutes températures, des deux bandes d'émissions verte et bleue précédemment décrites en fluorescence (chapitre 5) et phosphorescence (chapitre 7). Le maximum d'intensité

de TL (zone rouge) se situe aux environs de 430 nm à une température de 380 K dans les conditions expérimentales employées.

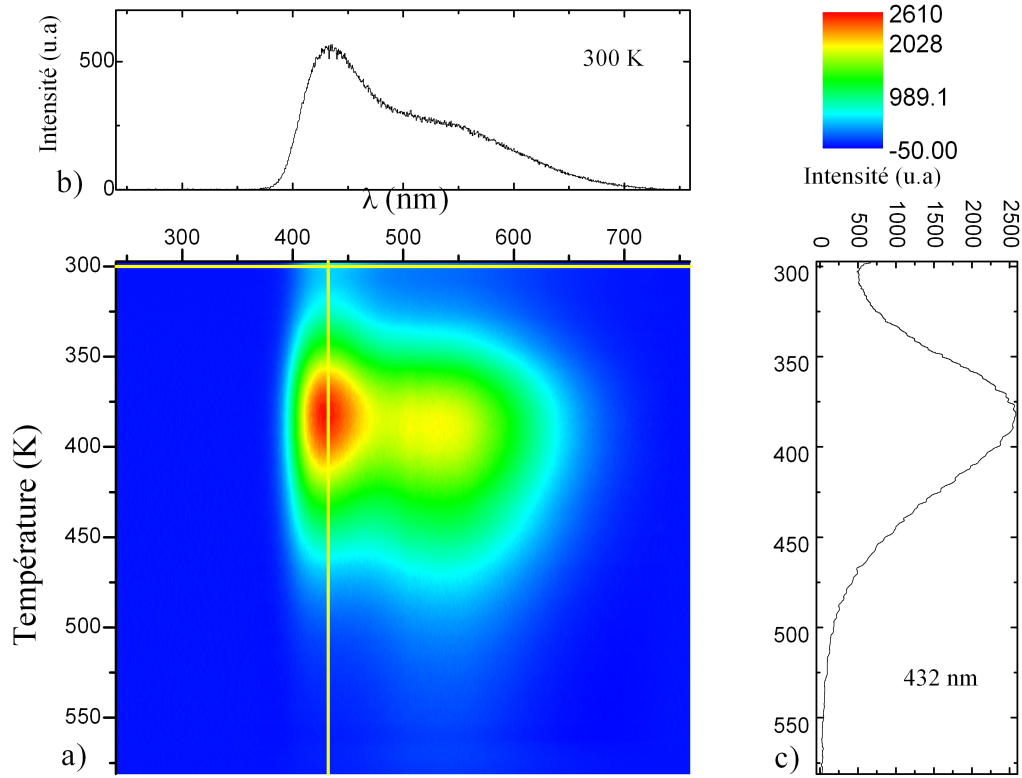


FIGURE 8.1 – a) Analyse spectrale de la TL de R-BASO:1%Eu illuminé à température ambiante - ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 6 W, 4 mn, 1 K/s). b) Projection spectrale à 300 K. c) Projection TL de l'émission à 432 nm.

La projection spectrale à 300 K du thermogramme est illustrée en figure 8.1b. Le spectre est logiquement similaire à ceux observés lors de la phosphorescence (figure 7.2) et est donc composé d'une bande bleue très intense et d'une bande verte d'intensité moindre. Les projections spectrales tous les 20 K (de 300 à 550 K) sont reportées en figure 8.2. Le maximum d'intensité se situe à environ 432 nm jusqu'à une température de 440 K. Au-delà, le maximum d'intensité est obtenue à environ 545 nm. Les intensités relatives des émissions verte et bleue changent donc à mesure que la température d'acquisition augmente.

Cette évolution peut s'analyser de manière plus précise en considérant les projections des thermogrammes à une longueur d'onde donnée. Le thermogramme de l'émission à

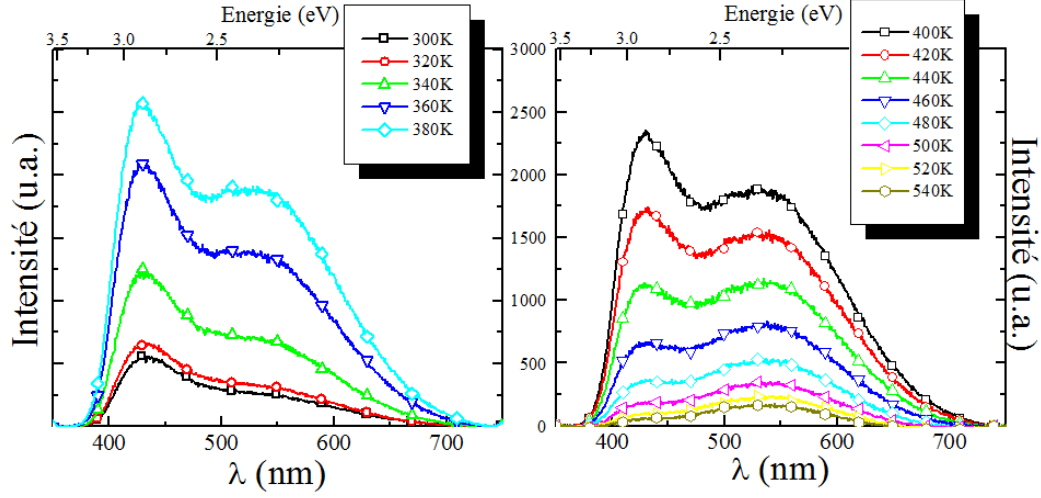


FIGURE 8.2 – Spectres de TL de R-BaSO:1%Eu illuminé à température ambiante - ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 6 W, 4 mn, 1 K/s).

432 nm illustrée en figure 8.1c est représenté aux côtés du thermogramme de l'émission à 535 nm en figure 8.3a. Comme précédemment observé sur le thermogramme intégré sur tout le visible (figure 7.7), les thermogrammes des émissions à 432 et 535 nm sont composés d'une large bande dont l'intensité croît rapidement jusqu'à 380 K puis diminue lentement au-delà de cette température. Bien que similaire en apparence, la forme du thermogramme dépend toutefois de l'émission sélectionnée puisque les thermogrammes des émissions 432 et 535 nm se croisent à environ 440 K. Plus précisément, le maximum du thermogramme de l'émission bleue (432 nm) se situe à 382 K et sa largeur à mi-hauteur est de 93 K. Le maximum du thermogramme de l'émission verte (535 nm) se situe quant-à-lui à 389 K et sa largeur à mi-hauteur est de 100 K. Par conséquent, le thermogramme de l'émission verte (535 nm) est centré à plus haute température et est plus large. Ces différences illustrent, d'une autre manière, la variation des intensités relatives des bandes d'émission verte et bleue avec la température d'acquisition.

Afin de mieux caractériser l'évolution des intensités relatives des émissions verte et bleue, le rapport des intensités émises à 432 nm (maximum de la bande bleue) et 535 nm (maximum de la bande verte) est calculé pour chaque température d'acquisition. Ce rapport (noté $I(432)/I(535)$) est reporté en figure 8.3b. Il diminue régulièrement de 300 à 580 K. La croissance de la bande d'émission verte aux dépens de la bande d'émission bleue avec la température s'effectue donc de manière continue.

Cette augmentation de l'intensité de l'émission verte relativement à l'émission bleue avec la température d'acquisition peut être attribuée à l'augmentation du taux de trans-

ferts d'énergie résonants des centres luminescents bleus (Eu1/Eu2) vers les centres luminescents verts (Eu3). En effet, la présence de transferts d'énergie lors de l'étape de relaxation du processus de thermoluminescence a été démontrée au chapitre 7. De plus, l'activation avec la température de ces transferts d'énergie a, quant-à-elle, déjà été reportée lors de l'analyse des propriétés de fluorescence de BASO:Eu au chapitre 5.

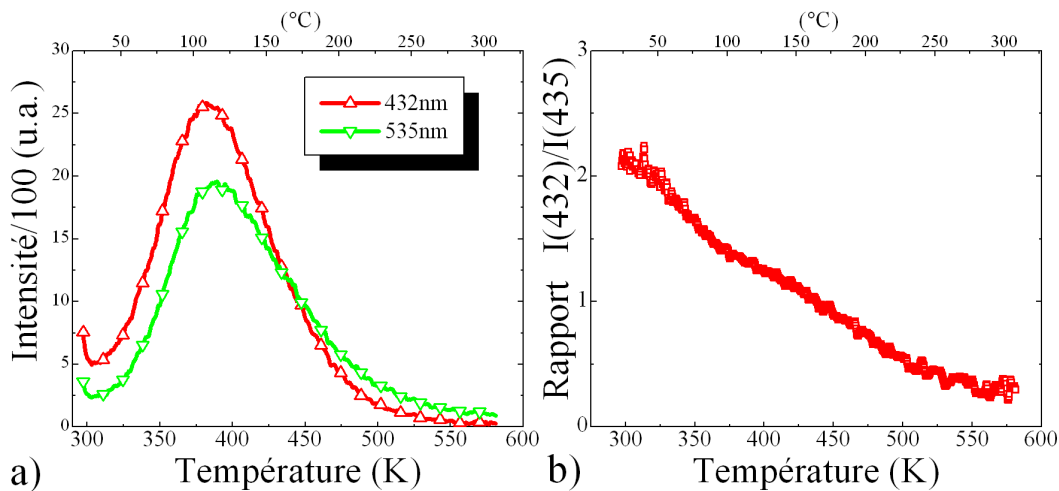


FIGURE 8.3 – a) Thermogrammes des émissions à 432 et 535 nm de R-BASO:1%Eu illuminé à température ambiante et b) rapport des intensités émises à 432 et 535 nm - ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 6 W, 4 mn, 1 K/s).

A retenir.

L'analyse spectrale de la thermoluminescence de BASO:Eu révèle la présence des deux bandes d'émission verte et bleue tout au long du dépeuplement des pièges. Les seuls centres luminescents actifs lors de la mesure de thermoluminescence de BASO:Eu sont donc les activateurs Eu1, Eu2 et Eu3.

L'activation des transferts d'énergie avec la température fait croître l'intensité de l'émission verte aux dépens de l'émission bleue durant la mesure de thermoluminescence.

L'émission bleue à 432 nm est prépondérante de 293 à 430 K. Au-delà de cette température, l'émission verte 535 nm est la plus intense.

8.1.2 Spectres de TL de BASO:1%Eu illuminé à 80 K

Le composé BASO:1%Eu est toujours excité dans les mêmes conditions (4 mn avec une lampe au mercure 254 nm) mais désormais à la température de l'azote liquide (80 K). Le thermogramme résolu en longueur d'onde acquis lors du chauffage de l'échantillon est illustré en figure 8.4a. Le signal de TL se compose toujours des deux bandes d'émission verte et bleue.

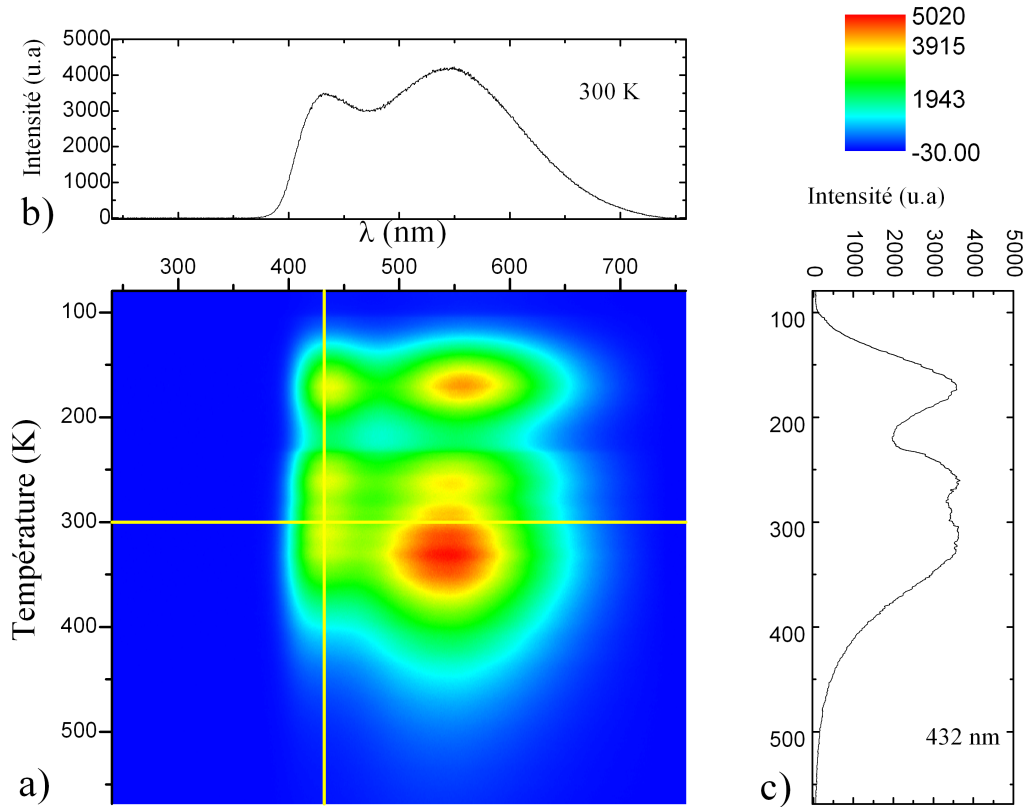


FIGURE 8.4 – a) Analyse spectrale de la TL de R-BASO:1%Eu illuminé à 80 K - ($\lambda_{exc} = 254$ nm, 6 W, 4 mn, 1 K/s). b) Projection spectrale à 300 K. c) Projection TL de l'émission 432 nm.

Observons désormais l'influence de la température d'excitation sur les intensités relatives des émissions verte et bleue. Tout d'abord, le maximum d'intensité de TL identifié par la zone rouge en figure 8.4a est situé aux coordonnées 330 K et 535 nm. Le maximum d'intensité de TL correspond donc à la bande d'émission verte (535 nm) pour une excitation à 80 K alors qu'il correspondait à la bande bleue (432 nm) après excitation à 293 K (figure 8.4a). La projection spectrale à 300 K du thermogramme

est illustrée en figure 8.4b. Le spectre est ici constitué d'une bande verte légèrement plus intense que la bande bleue. Nous ne retrouvons donc pas la prédominance de la bande bleue observée lors de la phosphorescence/thermoluminescence après excitation à température ambiante (figure 8.1b).

Les projections spectrales aux températures d'acquisition comprises entre 80 et 560 K (tout les 40 K) sont représentées en figure 8.5. Après excitation à 80 K, *le maximum d'intensité mesuré en TL est émis par la bande verte quelle que soit la température d'acquisition.*¹ A l'inverse de la mesure de TL après excitation à température ambiante, *l'intensité de la bande bleue ne prédomine jamais lors de la mesure de TL de BASO:Eu après excitation à 80 K.*

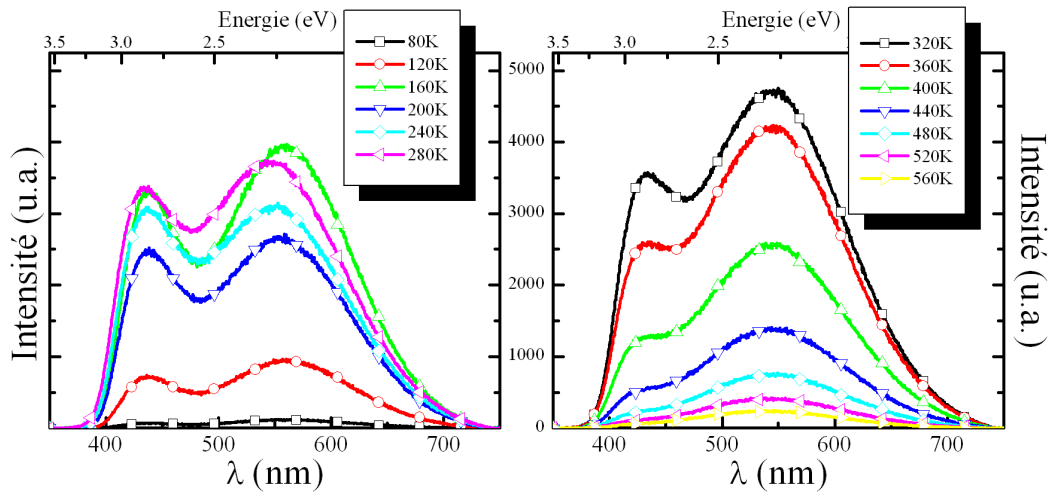


FIGURE 8.5 – Spectres de TL de R-BASO:1\%Eu illuminé à 80 K ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 6 W, 4 mn, 1 K/s).

Le thermogramme de l'émission 432 nm (bande bleue) illustré en figure 8.4c est représenté aux côtés du thermogramme de l'émission 535 nm (bande verte) en figure 8.6a. Les deux thermogrammes présentent les mêmes bandes de TL que le thermogramme mesuré avec intégration sur l'ensemble du spectre du visible (figure 7.8), c'est à dire : une première bande de TL s'étendant de 80 à 220 K et un second massif plus large qui s'étale de 220 à plus de 550 K (lui-même constitué de multiples composantes, confère chapitre 7). Le rapport des intensités émises à 432 et 535 nm à chaque température d'acquisition (de 80-580K) est illustré en figure 8.6b. Le rapport $I(432)/I(535)$ présente

1. Le maximum de l'émission verte se situe à 560 nm à basse température et 540 nm à haute température. Ce décalage vers les basses longueurs d'onde avec la température a déjà été observé au chapitre 5 et est attribuable à la diminution de la force du champ cristallin autour des centres verts Eu^{3+} .

deux domaines de température. Il augmente de 80 à 250 K et diminue de manière continue au-delà de cette température. Comme précédemment observé, la diminution du rapport $I(432)/I(535)$ au-delà de 250 K peut s'expliquer par l'activation des transferts d'énergie avec la température. En revanche, l'augmentation du rapport de 80 à 250 K doit provenir d'un autre phénomène sur lequel nous reviendrons en partie 8.3.2.

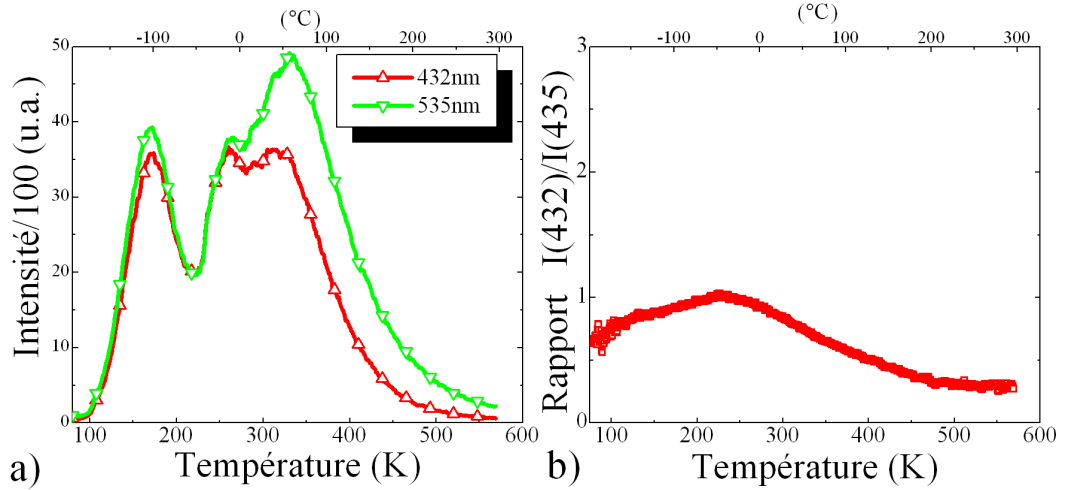


FIGURE 8.6 – a) Thermogrammes des émissions à 432 et 535 nm de R-BASO:1%Eu illuminé à 80 K et b) rapport des intensités émises à 432 et 535 nm - ($\lambda_{exc} = 254$ nm, 6 W, 4 mn, 1 K/s).

A retenir.

Après excitation de BASO:1%Eu à 80 K, l'émission verte (aux environs de 535 nm) est la plus intense tout au long de la mesure du signal de thermoluminescence. Ainsi, aucune prédominance de la bande bleue n'est observée contrairement à ce qui a été observé après excitation à température ambiante.

L'intensité de l'émission bleue (432 nm) croît relativement à l'émission de la bande verte (535 nm) de 80 à 250 K (température d'acquisition). Au-delà de 250 K, l'activation des transferts d'énergie avec la température fait croître l'intensité de l'émission verte aux dépens de l'émission bleue.

8.1.3 Récapitulatif

Les analyses spectrales de la thermoluminescence de BASO:1%Eu montre l'émission des deux bandes de luminescence verte et bleue tout au long du dépeuplement des pièges

(figures 8.1a et 8.4a).² La présence systématique des deux émissions semble indiquer que les deux types de centres luminescents verts et bleus (Eu1/Eu2 et Eu3) sont couplés indistinctement à l'ensemble des pièges de BASO:Eu. Cet argument renforce l'hypothèse, émise au chapitre 7, d'un transport des électrons dépiégés via la bande de conduction lors du processus de TL.

De plus, nous avons observé une augmentation systématique de l'intensité de l'émission de la bande verte relativement à la bande d'émission bleue au-delà de 250 K (figures 8.3b et 8.6b). La croissance de la bande verte aux dépens de la bande bleue avec l'augmentation de la température d'acquisition a été attribuée à l'activation des transferts d'énergie.

Enfin, la température d'excitation (80 ou 293 K) influence de manière radicale les intensités relatives entre les émissions verte et bleue lors de la mesure de TL de BASO:1%Eu. Afin d'illustrer ce propos, les spectres acquis à la température de 300 K lors des expériences de TL après excitation à 80 K (figure 8.4b) et 293 K (figure 8.1b) ont été normalisés et reportés en figure 8.7. *Les intensités relatives des bandes verte et bleue sont inversées dans les deux expériences et ce malgré une température d'acquisition identique (300 K).*

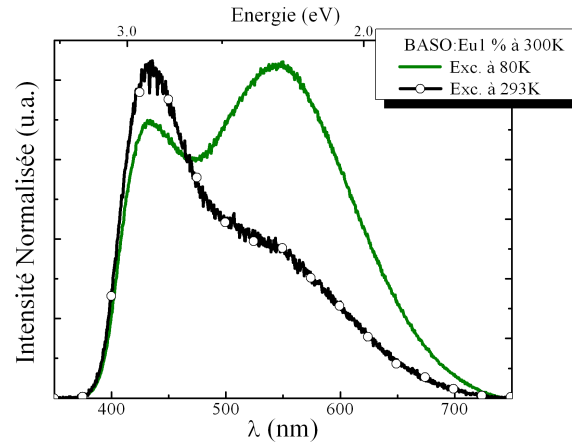


FIGURE 8.7 – Comparaison des spectres de TL à 300 K de BASO:1%Eu illuminé respectivement à 80 et 293 K ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 6 W, 4 mn, 1 K/s - les spectres ont ainsi été enregistrés 280 et 67 s après arrêt de l'illumination pour respectivement une excitation à 80 et 300 K)

En première approximation, une modification des intensités relatives des bandes d'émission verte et bleue pourrait être attribuée à une variation du rendement quantique

2. Cette affirmation fut également vérifiée sur un composé plus faiblement dopé (0,04%).

de la recombinaison $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ pour chacun des centres luminescents Eu^{2+} de type verts et bleus. Or, le rendement quantique de cette transition dépend des taux de transitions non-radiatives et des taux de transferts d'énergie (partie 1.1.3). Une altération du rendement nécessite donc la modification de l'un de ces taux. Toutefois, les spectres reportés en figure 8.7 ont *tous les deux été acquis à la même température* (300 K). Les taux de recombinaisons non-radiatives et de transferts d'énergie dépendent justement de la température d'acquisition et non de la température d'excitation. Le temps de vie des transitions $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ des centres verts et bleus doivent ainsi être similaires pour les deux spectres reportés en figure 8.7. Par conséquent, la modification des intensités relatives des émissions vertes et bleue observée avec la variation de la température d'excitation ne peut pas être attribuée à une altération des temps de vie des transitions $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$.

Les rapports des intensités de TL des émissions à 432 et 535 nm ($I(432)/I(535)$) mesurés après excitations à 80 (figure 8.4b) et 293 K (figure 8.1b) sont tout les deux illustrés en figure 8.8. Le rapport $I(432)/I(535)(T_{Exc.} = 80\text{K})$ est plus faible que le rapport $I(432)/I(535)(T_{Exc.} = 293\text{K})$ pour les températures d'acquisition allant de 290 à 550 K (c'est à dire dans tout le domaine de température d'acquisition qui peut être comparé). L'augmentation de la température d'excitation semble ainsi favoriser l'émission de la bande bleue vis-à-vis de la bande verte, et ce tout au long de la mesure de thermoluminescence.

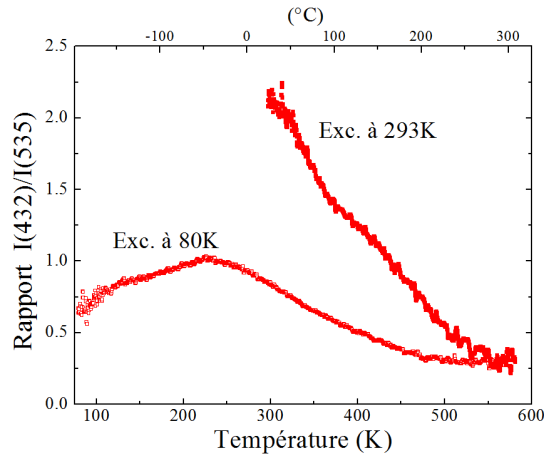


FIGURE 8.8 – Rapport des intensités à 432 et 535 nm de R-BaSO:1%Eu illuminé à 80 K et 293 K ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 6 W, 4 mn, 1 K/s).

A notre connaissance, une telle influence de la température d'excitation sur le spectre de TL n'a jamais été reportée sur d'autres composés que BaSO:Eu. Ce phénomène est

donc en soi particulièrement intéressant et nous allons ainsi consacrer le reste de ce chapitre à chercher à interpréter le rôle de la température d'excitation sur les propriétés spectrales de TL de BASO:Eu.

A retenir.

Les intensités relatives entre les émissions des bandes bleue et verte de BASO:Eu mesurées en thermoluminescence sont dépendantes de la température du matériau lors de son illumination. Plus précisément, l'augmentation de la température d'excitation favorise l'émission de la bande bleue.

La présence systématique des deux émissions verte et bleue tout au long du dépeuplement des pièges renforce l'hypothèse d'un processus de TL avec transport des électrons thermiquement dépiégés via la bande de conduction.

8.2 Influence de la température d'excitation sur les propriétés spectrales de thermoluminescence de BASO:Eu.

Avant d'entamer plus en avant l'analyse du rôle de la température d'excitation dans BASO:Eu, nous avons entrepris des expériences complémentaires afin de confirmer les résultats obtenus par l'analyse spectrale de la thermoluminescence.

8.2.1 Analyse spectrale des déclins d'émission isothermes de BASO:Eu

Lors d'un séjour d'une semaine à l'ICMCB, l'expérience suivante fut mise en place : i) Refroidissement de BASO:Eu à la température de l'azote liquide puis, ii) Illumination pendant 240 s ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$), iii) Acquisition instantanée des spectres de luminescence persistante au moyen d'une caméra CCD aux temps 15, 27, 39, 52, 64, 76, 88, 101, 113, et 125 s après arrêt de l'illumination, iv) Elévation de la température de l'échantillon de 20 K et v) Retour à l'étape ii). L'analyse spectrale des déclins d'émission isothermes a ainsi été effectuée pour des températures comprises entre 90 et 300 K. Deux échantillons des compositions BASO:0,04 et 1%Eu ont été analysés et la procédure employée pour la correction des spectres est détaillée en chapitre 3. Les résultats sont parfaitement reproductibles.

A titre d'exemple, l'analyse spectrale du déclin d'émission à 240 K de BASO:0,04%Eu ainsi mesuré est illustrée en figure 8.9. Après arrêt de l'excitation UV à 240 K, l'intensité

diminue rapidement lors de la première minute. Le maximum d'intensité se situe à 437 nm correspondant à l'émission des centres luminescents bleus (Eu1/Eu2).

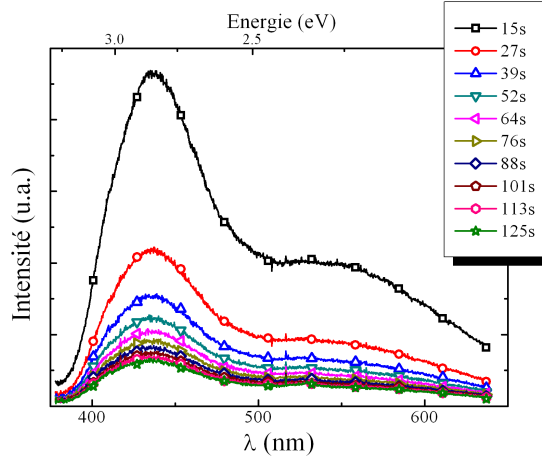


FIGURE 8.9 – Analyse spectrale du déclin d'émission à 240 K (illumination + acquisition) de R-BASO:0,04%Eu ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 4 mn).

La normalisation des spectres de la figure 8.9 ne montre pas de différences significatives entre les intensités relatives des bandes d'émission verte et bleue avec le moment d'acquisition. Les cinétiques de déclin d'émission des bandes verte et bleue sont donc similaires comme l'illustre la figure 8.10. La similarité des cinétiques de déclin des bandes verte et bleue a été précédemment observée lors de la phosphorescence (figure 7.2b). Plus généralement, les cinétiques de déclin des émissions verte et bleue de BASO:Eu suivent la même évolution quelle que soit la température de mesure (entre 90 et 300 K) et le taux de dopages (0,04 ou 1%Eu).

Revenons désormais à l'influence de la température d'illumination. Les spectres acquis 15 s après arrêt de l'illumination pour l'ensemble des températures d'excitation étudiées (comprises entre 90 et 300 K) sont reportés en figures 8.11a (BASO:1%Eu) et 8.12a (BASO:0,04%Eu). L'évolution de l'intensité de ces spectres est désormais intégrée sur l'ensemble du domaine spectral analysé (350-650 nm). L'intensité intégrée ainsi calculée pour les deux taux de dopage est illustrée en figures 8.11b et 8.12b en fonction de la température d'excitation/acquisition.

Dans le cas de BASO:1%Eu (figure 8.11b), l'intensité intégrée (émise 15 s après arrêt de l'excitation) augmente légèrement dans l'intervalle de température d'excitation 80-200K, puis croît très rapidement au-delà de 200 K. L'intensité intégrée du composé BASO:0,04%Eu (figure 8.12b) peut également se décomposer avec les mêmes intervalles de température. Ces domaines de température correspondent aux bandes de thermolu-

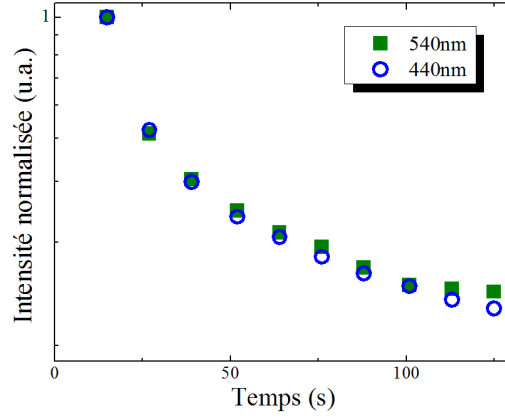


FIGURE 8.10 – Déclins à 240 K des émissions à 440 et 540 nm de R-BASO:0,04%Eu (Intensité normalisée, $\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 4 mn).

minescence notées S et I de la figure 7.12. L'intensité totale mesurée ici apparaît donc simplement corrélée à la concentration de pièges qui se dépeuplent à la température de mesure du déclin.

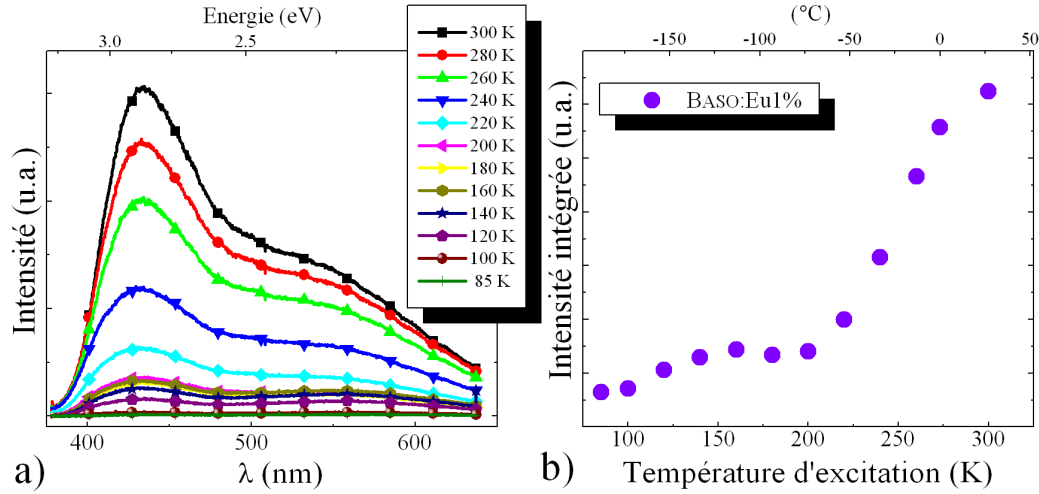


FIGURE 8.11 – a) Spectres acquis 15 s après arrêt de l'excitation UV de R-BASO:1%Eu pour différentes températures d'illumination et b) intensité intégrée du spectre 15s ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 4 mn).

Enfin, les spectres des figures 8.11a et 8.12a, acquis 15 s après arrêt de l'excitation aux différentes températures d'illumination, sont normalisés à la longueur d'onde de 540 nm. Le résultat est illustré sur les figures 8.13a et b. *Pour les deux taux de dopage*

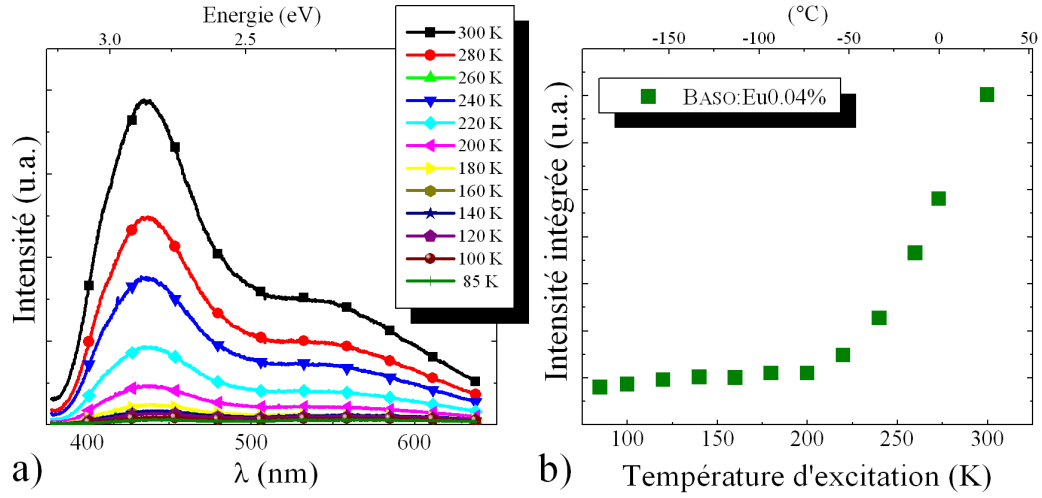


FIGURE 8.12 – a) Spectres acquis 15 s après arrêt de l'excitation UV de R-BASO:0,04%Eu pour différentes températures d'illumination et b) intensité intégrée du spectre 15s ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 4 mn).

0,04 et 1%Eu, le maximum d'intensité de la bande bleue (435 nm) croît vis-à-vis de celui de la bande verte (540 nm) à mesure que la température d'excitation augmente. Les résultats de l'analyse spectrale de thermoluminescence sont donc confirmés : les intensités relatives entre les bandes d'émission verte et bleue mesurée en TL/déclins isothermes sont dépendantes de la température appliquée à l'échantillon BASO:Eu lors de son illumination UV. Plus spécifiquement, l'émission de la bande bleue en TL est favorisée avec la température d'excitation.

8.2.2 Discussion

L'analyse spectrale des déclins d'émission isothermes a confirmé le rôle de la température d'excitation ($T_{Exc.}$), préalablement observé par thermoluminescence. Plus précisément, l'augmentation de la température lors de l'étape d'excitation fait croître l'intensité de TL de la bande bleue, issue des activateurs Eu1 et Eu2, relativement à celle de la bande verte, issue des centres luminescents Eu3.

Nous avons déjà rejeté une éventuelle altération du rendement quantique de la transition $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ de Eu^{2+} pour expliquer ce phénomène (voir partie 8.1.3). En effet, les taux de transitions radiatives, non-radiatives et de transferts d'énergie, dont dépendent le rendement quantique, varient avec la température d'acquisition et sont donc indépendants de la température d'excitation.

Si la variation des intensités relatives observées avec la modification de $T_{Exc.}$ ne

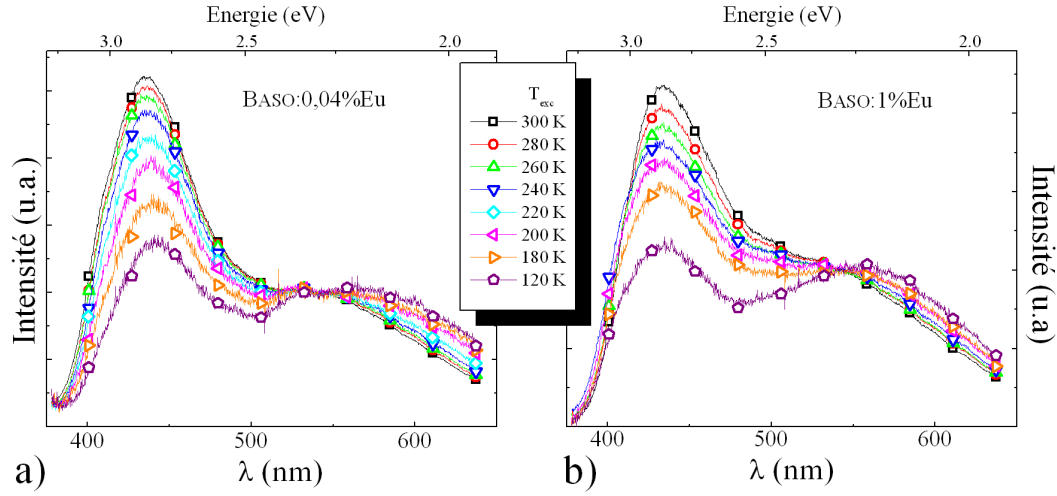


FIGURE 8.13 – Spectres acquis 15 s après de l’excitation UV et normalisés à 540 nm de a) R-BASO:0,04%Eu et b) R-BASO:1%Eu pour différentes températures d’illumination ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 4 mn).

provient pas du mécanisme de recombinaison électron-trou, nous pouvons donc nous reporter sur l’étape précédente, soit la capture des électrons libres par les centres luminescents ionisés (CLI). En effet, les intensités des bandes verte et bleue de BASO:Eu, émise lors de la TL, vont dépendre des différents flux d’électrons capturés sur les centres luminescents Eu1, Eu2 et Eu3 préalablement ionisés. Ainsi, une intensité de TL de l’émission bleue élevée peut être causée par un taux de capture élevé des électrons libres sur les activateurs ionisés bleus Eu1 et Eu2.

L’évaluation de la concentration d’électrons capturés par les centres luminescents bleus et verts semble donc au cœur du problème. Théoriquement (chapitre 1.2), le pouvoir de capture d’un CLI est établi par la grandeur β (respectivement β_V et β_B pour les centres ionisés verts et bleus). Le paramètre β est égal au produit de la section efficace de capture σ par la vitesse moyenne des électrons dans la bande de conduction $\langle v \rangle$ (figure 8.14).

Le flux *total* d’électrons capturés par les CLI verts et bleus est alors proportionnel à βN_{\oplus} , soit le produit du pouvoir de capture β par la concentration de centres ionisés N_{\oplus} . Le processus est schématisé en figure 8.15. Un électron libre circulant dans la bande de conduction peut être capturé soit par des CLI verts, soit par des CLI bleus. La probabilité P (respectivement $1 - P$) de l’électron d’être capturé par un centre vert (bleu) est proportionnelle à $\beta_V N_{\oplus V}$ ($\beta_B N_{\oplus B}$). Le lecteur peut se rapporter au chapitre 1.3.2 pour l’évaluation précise de la probabilité P . Il convient de noter ici que les

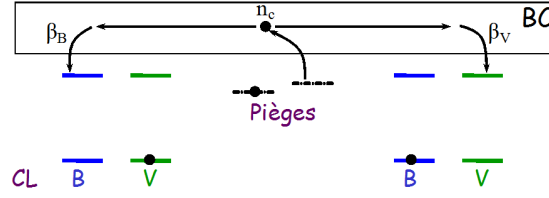
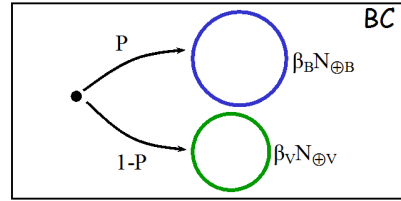


FIGURE 8.14 – Schéma des captures par les centres luminescents ionisés dans BASO:Eu.

intensités relatives des émissions de TL verte et bleue sont directement proportionnelles aux concentrations des CLI verts et bleus.

FIGURE 8.15 – Schéma des probabilités de captures par les activateurs ionisés dans BASO:Eu. Un flux de capture βN_{\oplus} des électrons sur le centre luminescent supérieur est schématisé par un plus grand cercle.

A ce stade, nous pouvons donc constater que les intensités des émissions de BASO:Eu perçues en TL dépendent, entre autres, des deux paramètres suivants :

- d'une part, *d'après la théorie*, les intensités relatives sont dépendantes des concentrations de CLI verts et bleus ($N_{\oplus V}$ et $N_{\oplus B}$) et,
- d'autre part, *d'après l'expérience*, elles sont influencées par la température d'excitation.

Il apparaît ainsi tentant de relier ces deux paramètres et supposer ainsi que *les concentrations relatives des centres luminescents ionisés verts et bleus sont dépendantes de la température d'excitation*.

En se basant sur ce principe, l'augmentation de l'intensité relative de TL de l'émission bleue avec T_{Exc} pourrait s'expliquer par l'hypothèse suivante :

Hypothèse 8.1

La concentration des centres luminescents ionisés bleus Eu1 et Eu2 ($N_{\oplus B}$) à la fin de l'étape d'illumination croît vis-à-vis de celle des centres ionisés verts Eu3 ($N_{\oplus V}$) à mesure que la température d'excitation augmente.

Ce qui peut se reformuler simplement comme suit :

$$\text{Le rapport } \frac{N_{\oplus B}}{N_{\oplus V}} \text{ augmente avec la température d'excitation.} \quad (8.1)$$

Il est à noter que cette hypothèse ne permet pas d'établir les concentrations *absolues* de CLI, ni même de savoir s'il y a plus de centres bleus ionisés que de verts (rapport $N_{\oplus B}/N_{\oplus V}$ supérieur à 1), ou l'inverse. Cette hypothèse doit simplement nous permettre de décrire qualitativement les évolutions observées avec la variation de la température d'excitation. Notre objectif est désormais de justifier l'hypothèse 8.1 en reprenant les résultats des analyses spectrales des déclins d'émission et de la TL.

En premier lieu, la relation entre l'hypothèse 8.1 et la variation des intensités relatives des bandes verte et bleue observée lors des mesures des déclins d'émission est illustrée en figure 8.16. Selon l'hypothèse 8.1, la concentration de CLI bleus à la fin de l'étape d'illumination ($N_{\oplus B}$) augmente vis-à-vis de celle des CLI verts ($N_{\oplus V}$), au fur-et-à-mesure que la température d'excitation $T_{Exc.}$ augmente. Cette situation est représentée par un agrandissement du rayon du cercle bleu en figure 8.16 lorsque $T_{Exc.}$ croît. Cet agrandissement du cercle indique également que la probabilité de capture par les CLI bleus P va augmenter vis-à-vis de la probabilité de capture 1-P des CLI verts. Par conséquent, la proportion d'électrons, thermiquement libérés lors de l'étape de relaxation, puis capturés par les CLI bleus (relativement à la proportion capturée par les CLI verts) va augmenter avec $T_{Exc.}$. La mesure des déclins d'émission montre alors une croissance de l'intensité de la bande d'émission bleue vis-à-vis de la bande d'émission verte avec l'augmentation de $T_{Exc.}$. Finalement, l'hypothèse 8.1 permet ainsi d'expliquer l'influence de la température d'excitation sur les spectre mesurés lors des déclins d'émission isothermes.

En second lieu, la relation entre l'hypothèse 8.1 avec les résultats des analyses spectrales de thermoluminescence est illustrée en figure 8.17 (les figure 8.8 et 8.7 y sont reportées en insert). Ces expériences ont montré que le rapport des intensités de TL I_{432}/I_{535} mesurées après excitation à 293 K est supérieur, de 300 à 550 K, au même rapport issu des mesures de TL après excitation à 80 K (figure 8.8). Le lien avec notre hypothèse est le suivant. A la fin de l'étape d'excitation à 80 K, le rapport $N_{\oplus B}/N_{\oplus V}$ est égal à une valeur X. Lors de la mesure de TL, le nombre d'électrons capturés par les CLI bleus est alors, en première approximation, X fois celui correspondant aux CLI verts. En prenant en compte d'autres phénomènes, tels que les transferts d'énergie, le rapport I_{432}/I_{535} mesuré varie en fait de 1 à 0,3 au cours du dépeuplement (insert Fig. 8.8). Considérons alors le cas où le composé est excité à la température de 293 K. Le

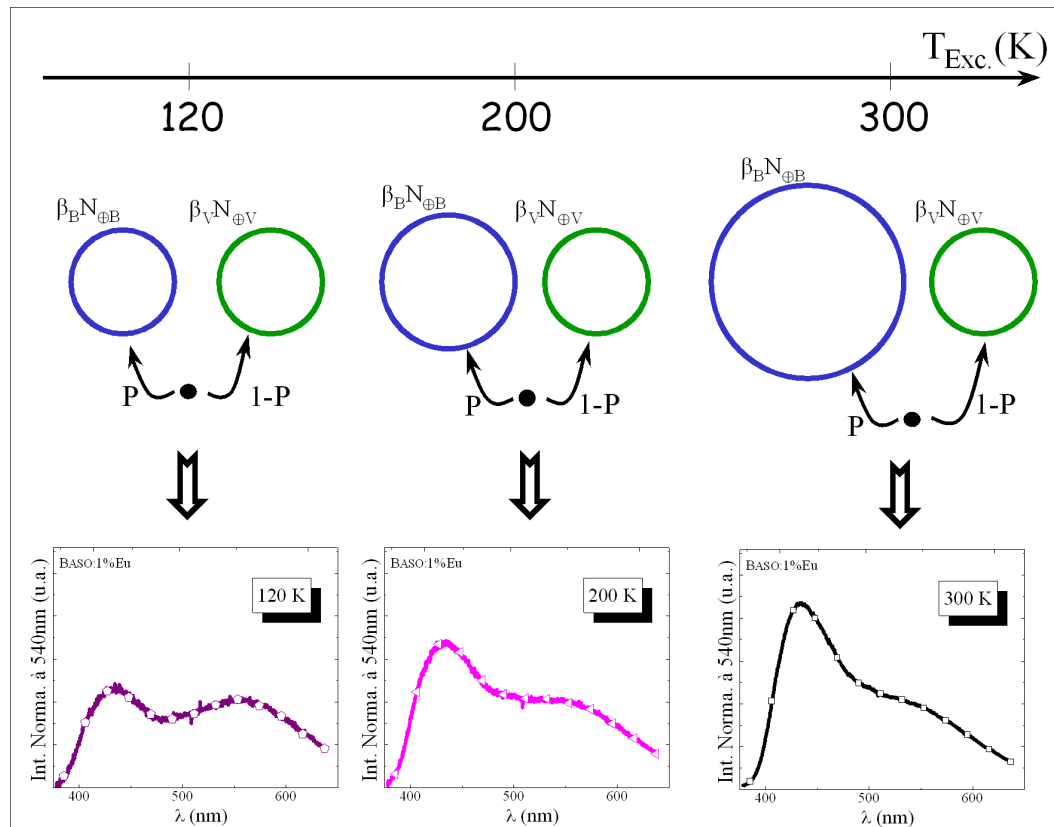


FIGURE 8.16 – Schéma de l'influence de la température d'excitation sur l'analyse spectrale des déclins d'émission isothermes BASO:Eu (acquis 15 s après cessation de l'illumination UV).

rapport de centres ionisés $N_{\oplus B}/N_{\oplus V}$ à la fin de l'étape d'excitation est, cette fois-ci, égal à X' et l'hypothèse 8.1 nous indique que X' est supérieur à X . Tout au long de la mesure de TL, le nombre d'électrons capturés par les CLI bleus est désormais X' fois égal au nombre d'électrons capturés par les CLI verts. Il en résulte donc une intensité de l'émission bleue (432 nm) relativement à l'émission verte (535 nm) plus importante. Le rapport mesuré I_{432}/I_{535} augmente et est désormais compris entre 2 et 0,3 (insert *Fig. 8.8*). Si l'on se place maintenant à la température d'acquisition spécifique de 300 K, la détermination des concentrations respectives de CLI verts et bleus, suivant la démonstration indiquée ci-dessus, permet de rendre compte de la prédominance de la bande d'émission bleue après excitation à température ambiante (insert *Fig 8.7*).

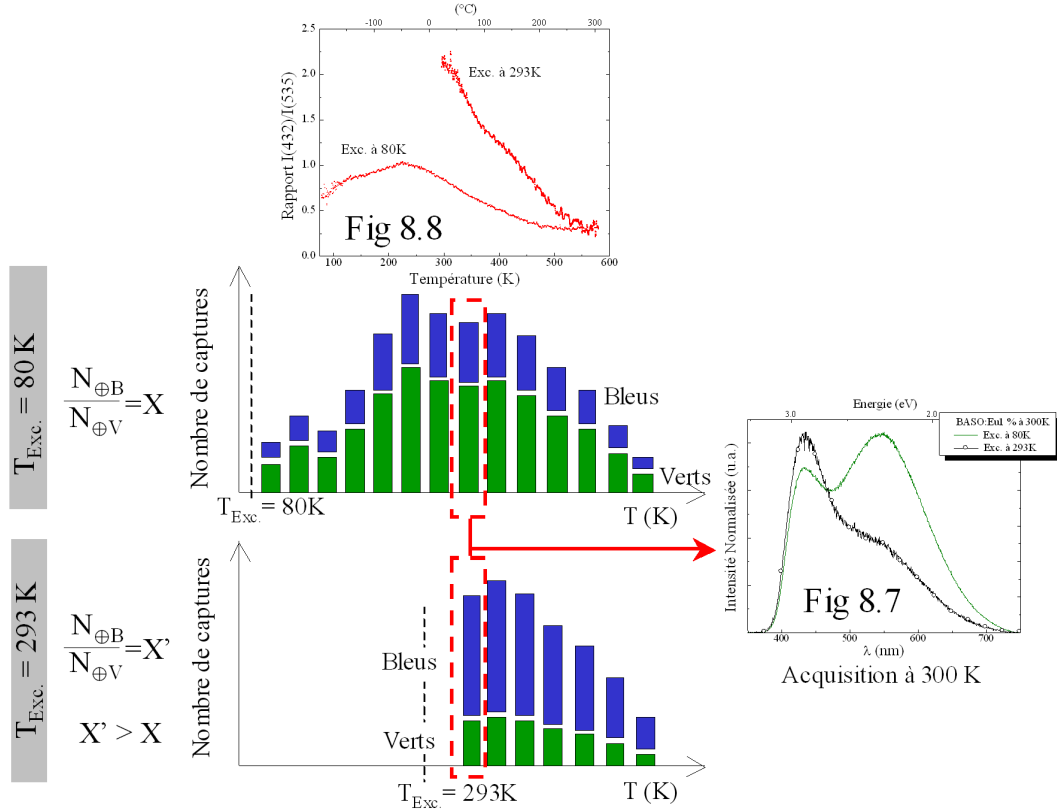


FIGURE 8.17 – Schéma de l'influence de la température d'excitation sur BASO:Eu. A la fin de l'étape d'excitation le rapport $N_{\oplus B}/N_{\oplus V}$ est différent selon la température à laquelle s'est effectuée l'illumination. Les rapports I_{432}/I_{535} (insert *Fig. 8.8*) dépendent des quantités d'électrons capturés sur chaque CLI de type vert et bleu (histogrammes verts et bleus) tout au long du dépeuplement des pièges. Les spectres acquis à la température de 300 K sont illustrés dans l'insert *Fig 8.7*.

Finalement, l'hypothèse 8.1 est donc à même de décrire l'influence de la température d'excitation sur les intensités relatives des émissions verte et bleue en TL ou déclin d'émission isothermes. De surcroît, l'auteur insiste ici sur la pertinence de la figure 8.8 pour justifier l'hypothèse 8.1. En effet, la supériorité du rapport I_{432}/I_{535} dans l'expérience avec excitation à 293 K vis-à-vis de ce même rapport pour une excitation à 80 K, et ce jusqu'à la fin du dépeuplement de tous les pièges (550 K), indique *nécessairement* que la concentration de CLI bleus relativement à la concentration de CLI verts ($N_{\oplus B}/N_{\oplus V}$) a augmenté avec la température d'excitation. Il serait effectivement impossible d'émettre "plus" d'émission bleue (relativement à l'émission verte) durant la mesure de TL à 293 K, s'il n'y avait pas "plus" de centres ionisés bleus (relativement à la quantité de CLI verts) à la fin de l'étape d'excitation dans le composé BASO:Eu. L'hypothèse 8.1 permet non seulement de décrire les résultats observés, mais elle en découle logiquement. Par la suite, l'hypothèse 8.1 sera donc dénotée comme étant le postulat 8.1.

En conclusion, les mesures des déclin d'émission ont permis de confirmer le rôle de la température d'excitation sur les intensités relatives des émissions de TL des bandes verte et bleue de BASO:Eu. L'analyse de l'ensemble des résultats a ensuite permis de proposer le postulat 8.1 qui explique l'influence de la température d'excitation. Nous allons désormais détailler les origines physiques possibles de ce postulat.

A retenir.

L'analyse spectrale des déclin d'émission confirme l'augmentation de l'intensité de TL de l'émission bleue relativement à l'émission verte avec la température du matériau BASO:Eu lors de son excitation.

La concentration des centres luminescents ionisés bleus Eu1 et Eu2 ($N_{\oplus B}$) à la fin de l'étape d'excitation croît vis-à-vis de celle de centres luminescents ionisés verts Eu3 ($N_{\oplus V}$) à mesure que la température d'excitation augmente.

8.3 Mécanismes d'ionisation de BASO:Eu

La température du matériau BASO:Eu lors de l'étape d'excitation modifie la proportion des CLI verts $N_{\oplus V}$ vis-à-vis des bleus $N_{\oplus B}$ suivant le postulat 8.1 :

Le rapport $\frac{N_{\oplus B}}{N_{\oplus V}}$ augmente avec la température d'excitation.

Avant d'aborder le rôle exact de la température d'excitation, la question peut être présentée sous un autre angle comme l'illustre la figure 8.18. Les concentrations initiales d'activateurs verts et bleus de BASO:Eu sont respectivement notées N_{EuV} et N_{EuB} ($EuB = Eu1+Eu2$, $EuV = Eu3$) et sont représentées par des rectangles verts et bleus. Les concentrations initiales de centres verts N_{EuV} et bleus N_{EuB} (proportionnelles à la surface des rectangles) nous sont inconnues, en partie à cause de la localisation préférentielle des cations Eu sur le site Ba3 (chapitre 6). Toutefois, le propos qui suit, et plus généralement pour le reste de ce chapitre, est de toute manière *indépendant des concentrations initiales des activateurs*. La concentration initiale de pièges libres, notée N_t , est représentée par un rectangle noir évidé. La concentration de pièges N_t est identique pour l'ensemble des mesures de TL sur un même échantillon puisque ces dernières sont toujours précédées d'un dépeuplement complet des pièges. Sous excitation UV pendant un temps $t_{Exc.}$, les activateurs verts et bleus sont ionisés et les pièges partiellement remplis. La concentration de pièges remplis est notée n_t . Le rapport des CLI verts et bleus à la fin de l'illumination UV, $N_{\oplus B}/N_{\oplus V}(t_{Exc.})$, dépend de ce que nous pouvons appeler pour le moment la "cinétique d'ionisation". Dans le cas où *les cinétiques d'ionisation des deux types d'activateurs sont identiques* (figure 8.18a), le rapport $N_{\oplus B}/N_{\oplus V}(t_{Exc.})$ sera équivalent au rapport des concentrations initiales des centres luminescents N_{EuB}/N_{EuV} . En revanche, si l'on suppose *une cinétique d'ionisation plus rapide des centres bleus* (figure 8.18b), alors le rapport $N_{\oplus B}/N_{\oplus V}(t_{Exc.})$ va augmenter. Dans le cas de BASO:Eu, l'influence de la température d'excitation peut alors être interprétée comme une modification des cinétiques d'ionisation des centres luminescents verts et bleus.

Il apparaît désormais nécessaire de relever les paramètres qui vont déterminer la "cinétique d'ionisation" d'un centre luminescent. A l'instar de l'étape de relaxation du processus de TL, l'étape d'excitation peut être décomposée en deux sous-étapes distinctes :

- l'ionisation des activateurs Eu^{2+} via l'illumination UV et,
- le transport des électrons vers les pièges.

C'est de l'interaction des mécanismes intervenant dans ces deux sous-étapes que va dépendre la cinétique d'ionisation de chaque centre luminescent. Le processus d'ionisation des activateurs, via une illumination UV, peut s'effectuer selon différents mécanismes décrits aux chapitres 1 et 2 :

- ionisation photostimulée à un photon (photoionisation),
- ionisation photostimulée à deux photons (double photoionisation) et,
- pompage vers les niveaux excités de Eu^{2+} et ionisation thermiquement activée (thermoionisation).

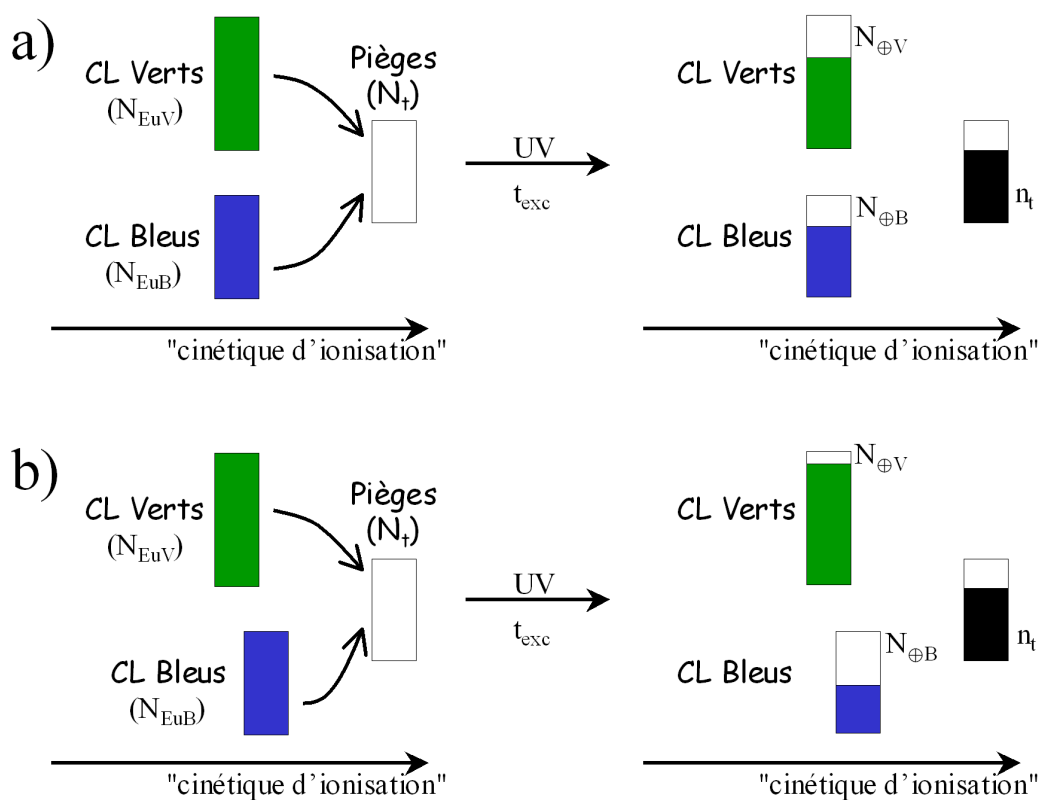


FIGURE 8.18 – Schéma de la cinétique d'ionisation. Si les cinétiques d'ionisation des deux centres sont équivalentes, cas a), autant de centres verts que de centres bleus sont ionisés. En revanche, lorsque la cinétique d'ionisation des centres bleus est supérieure à celle des centres verts, cas b) la proportion de centres ionisés bleus est supérieure à la fin de l'étape d'excitation.

Selon la longueur d'onde d'excitation employée et la localisation des états excités de l'activateur vis-à-vis de la bande de conduction, l'un ou l'autre des mécanismes peut prendre place dans le même composé [85]. Il s'agit ensuite de déterminer si le piégeage des électrons s'effectue par effet tunnel (ce qui implique la proximité des activateurs et des pièges) ou si les électrons ionisés sont transportés par la bande de conduction avant d'être capturés par les pièges.

Pour répondre à cette dernière question nous pouvons reprendre le schéma de bande de BASO:Eu construit au chapitre 7.1.3 et l'analyse qui y est effectuée. La source d'excitation employée pour nos mesures de TL et de déclins d'émission est une lampe au mercure à 254 nm. D'après le schéma de bande de BASO:Eu (voir flèche n°5 en figure 7.11), les niveaux peuplés par les photons à 254 nm sont des niveaux excités $4f^6 5d^1$ de haute énergie ou directement des niveaux de la bande de conduction. Dans ces conditions, la probabilité d'ionisation à un photon avec création d'électrons libres est probablement élevée. Sous illumination UV à 254 nm, le transport des électrons vers les pièges s'effectue probablement via la bande de conduction. Les électrons ionisés rencontrent donc non seulement les pièges mais aussi les CLI.

Nous allons à présent analyser l'influence potentielle de la température d'excitation sur la cinétique d'ionisation selon l'hypothèse plausible d'une photoionisation des activateurs et un transport des électrons vers les pièges via la bande de conduction.

8.3.1 Rôle de la température lors de l'étape d'excitation

Une étude détaillée nécessiterait de résoudre le système d'équations différentielles propre à l'étape d'excitation. Une telle étude devient très compliquée si l'on désire prendre en compte la dépendance en température de l'ensemble des paramètres mis en jeu. En conséquence, nous nous restreindrons ici à une analyse qualitative des phénomènes physiques prenant place lors de l'étape d'excitation.

A la première stimulation optique UV ($t = 0$) une partie des centres luminescents verts et bleus est ionisée tel qu'illustré en figure 8.19a. Les rendements d'ionisation η_V et η_B des CL respectifs verts et bleus définissent alors le rapport de centres ionisés au temps $t = 0 + \delta t$:

$$\frac{N_{\oplus B}}{N_{\oplus V}}(t = 0 + \delta t) = \frac{\eta_B}{\eta_V} \cdot \frac{N_{EuB}}{N_{EuV}}$$

Les électrons libres ainsi créés circulent dans la bande de conduction et peuvent alors être capturés soit par des pièges, soit par des centres luminescents verts ou bleus préalablement ionisés comme illustré en figure 8.19b. Le taux de capture sur les CLI bleus y est proportionnel à $\propto \beta_B N_{\oplus B}(0 + \delta t)$ et le taux de capture des CLI verts proportionnelle

à $\beta_V N_{\oplus V}(0 + \delta t)$.

Par conséquent, le rapport des centres ionisés $N_{\oplus B}/N_{\oplus V}$ restant à la fin de l'étape de capture ($t = t_{Exc.}$) dépendra d'une part, des rendements d'ionisation η_B , η_V , et d'autre part, des différentes probabilités de capture des CL verts et bleus. L'influence de la température d'excitation sur le rapport $N_{\oplus B}/N_{\oplus V}(t = t_{Exc.})$ est donc nécessairement contenue dans les dépendances en température des termes η_B , η_V , β_B et β_V .

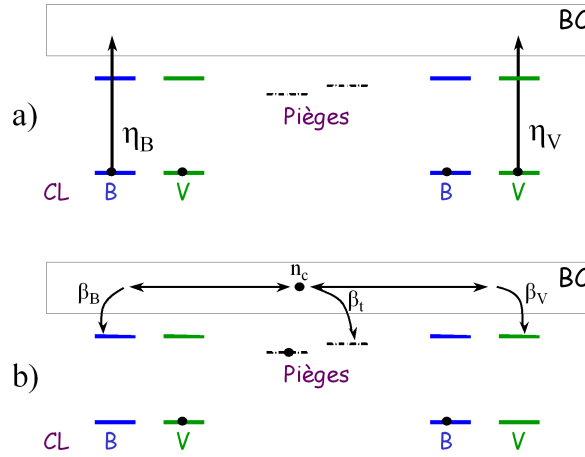


FIGURE 8.19 – Influence du processus de capture lors de l'étape de relaxation. a) étape d'ionisation et b) étape de capture.

Rôle de la température.

Dans le cas d'une ionisation à un photon (photoionisation), la dépendance en température des termes η_B et η_V sera liée à la nature de la transition mise en jeu, notamment de l'état peuplé par l'absorption du photon, soit un état excité de haute énergie propre à l'euporium considéré, soit un état de la bande de conduction. Il est difficile de connaître la nature de l'état peuplé et par conséquent de déterminer l'influence de la température. En l'absence de ces informations, nous nous placerons dans l'hypothèse suivante :

Le rapport des rendements d'ionisation η_B/η_V est supposé constant avec la température d'excitation.

Nous reviendrons sur cette hypothèse à la fin de cette partie.

L'influence de la température d'excitation sur le rapport $N_{\oplus B}/N_{\oplus V}$ n'est dès lors due qu'à la dépendance en température du processus de capture des électrons libres par les CLI verts et bleus. Il s'agit désormais d'évaluer les dépendances en température des termes β_B et β_V .

Les paramètres de capture β_B et β_V sont proportionnels, d'une part à la vitesse moyenne des électrons dans la bande de conduction $\langle v \rangle$, et d'autre part aux sections efficaces de capture des CLI verts et bleus σ_V et σ_B (chapitre 1.2.1). La vitesse moyenne des électrons pouvant plausiblement être supposée similaire autour des CLI verts et bleus, le rôle de la température d'excitation n'interviendrait alors que dans la dépendance en température des sections efficaces.

Variation en température de σ_V et σ_B .

L'expression 1.41 déterminée par Henry *et* Lang (voir partie théorique 1.2.2) détermine la valeur de la section efficace de capture d'un électron dans la bande de conduction (état c) vers un état piège (état t) à travers un mécanisme de capture par émission multiphonons. Dans le cas présent, illustré en figure 8.20, l'état "piège" ou l'état final de la capture est le niveau excité $4f^65d^1$ (noté b) du centre luminescent Eu^{2+} . La section efficace de capture d'un CLI (σ_{cb}) peut donc être déterminée par analogie avec celle de Henry *et* Lang pour un piège. Seule la nature de l'état final change.

La section efficace d'un CLI suivrait alors une loi d'Arrhenius telle que :³

$$\sigma_{cb} = \sigma_{\infty} \exp \left[-\frac{E'}{k_B T} \right] \quad (8.2)$$

où E' est l'énergie d'activation de la capture et σ_{∞} est une constante (dont l'ordre de grandeur dépend notamment de la nature attractive, neutre ou répulsive du centre).⁴ Selon cette expression, une faible énergie d'activation de capture du CLI E' donnera lieu à une augmentation rapide de σ_{cb} avec la température.

Application du rôle de σ_V et σ_B sur un composé thermoluminescent.

Considérons désormais le cas d'un composé phosphorescent contenant deux types de centres luminescents : verts et bleus. L'influence de la dépendance en température des sections efficaces de captures des CLI sur ce composé est illustré en figure 8.21. Ici, *seule l'étape d'excitation du processus de TL est considérée*, l'échelle de temps va donc du début jusqu'à la fin de l'illumination UV. Le matériau est maintenant excité à la température de 100 K. Au début de l'excitation, figure 8.21a, une partie des CL verts et bleus sont photoionisés et des électrons libres circulent dans la BC. Par souci de simplification, nous avons supposé ici qu'un nombre identique de CLI verts et bleus (5

3. L'expression employée ici diffère de celle indiquée au chapitre 1 (équations 1.42). Henry *et* Lang ont toutefois montré que le terme en loi d'Arrhenius l'emportait dans de nombreux cas [42], et que l'expression de la section efficace de capture pouvait ainsi se ramener à l'équation 8.2.

4. E' est équivalent à $E_{Capt.}$ de l'expression 1.43.

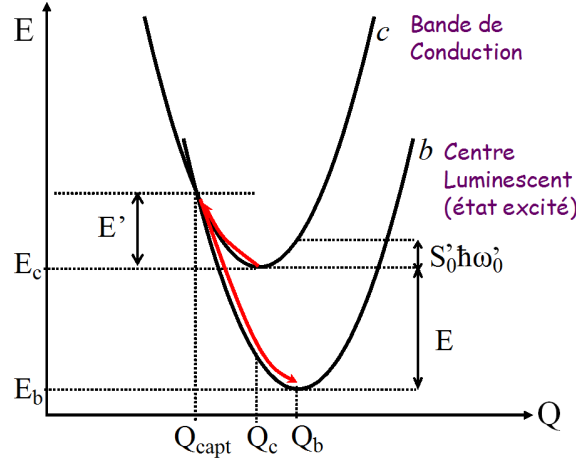


FIGURE 8.20 – Diagramme de configuration de la capture d'un électron libre par un centre luminescent ionisé.

sur le schéma) est photoionisé. Les sections efficaces de capture des CLI verts et bleus, σ_V et σ_B , sont également supposées équivalentes à cette température (soit des rayons des cercles verts et bleus identiques sur le schéma). Dans ce cas, les électrons libres sont capturés *aléatoirement* par des CLI verts ou bleus. Le rapport de centres ionisés à la fin de l'étape d'excitation $N_{\oplus B}/N_{\oplus V}(t = t_{Exc.})$ est alors proche de 1 (figure 8.21b). Supposons désormais que :

l'énergie d'activation de capture du CLI vert E'_V est inférieure à celle du CLI bleu E'_B .

Selon l'équation 8.2, la section efficace de capture des CLI verts (σ_V) est censée croître plus rapidement avec la température que la section efficace de capture des CLI bleus (σ_B). Par conséquent, lorsque que le matériau est excité à plus haute température (200 K), σ_V devient supérieure à σ_B dans notre composé hypothétique. Cette situation est schématisée en figure 8.21c, par des rayons des cercles verts plus grands que les rayons des cercles bleus. Les électrons libres, créés par photoionisation, possèdent alors une plus grande probabilité d'être capturés par les centres verts que par les centres bleus. A la fin de l'étape d'excitation à 200 K (figure 8.21d), la concentration de CLI bleus vis-à-vis de celle des CLI verts $N_{\oplus B}/N_{\oplus V}(t = t_{Exc.})$ a augmenté et est désormais supérieure à 1. Si l'on augmente encore la température d'excitation (300 K en figure 8.21e), σ_V croît encore relativement à σ_B et le taux de capture des électrons libres sur les CLI verts est encore plus important. Le rapport $N_{\oplus B}/N_{\oplus V}(t = t_{Exc.})$ à la fin de l'étape d'excitation à 300 K est alors supérieur au rapport à la fin de l'illumination à 200 K (figure 8.21f).

Finalement, le rapport $N_{\oplus B}/N_{\oplus V}(t = t_{Exc.})$ de notre matériau hypothétique augmente avec la température d'excitation, de la même manière que ce qui a pu être observé dans le matériau BASO:Eu (postulat 8.1).

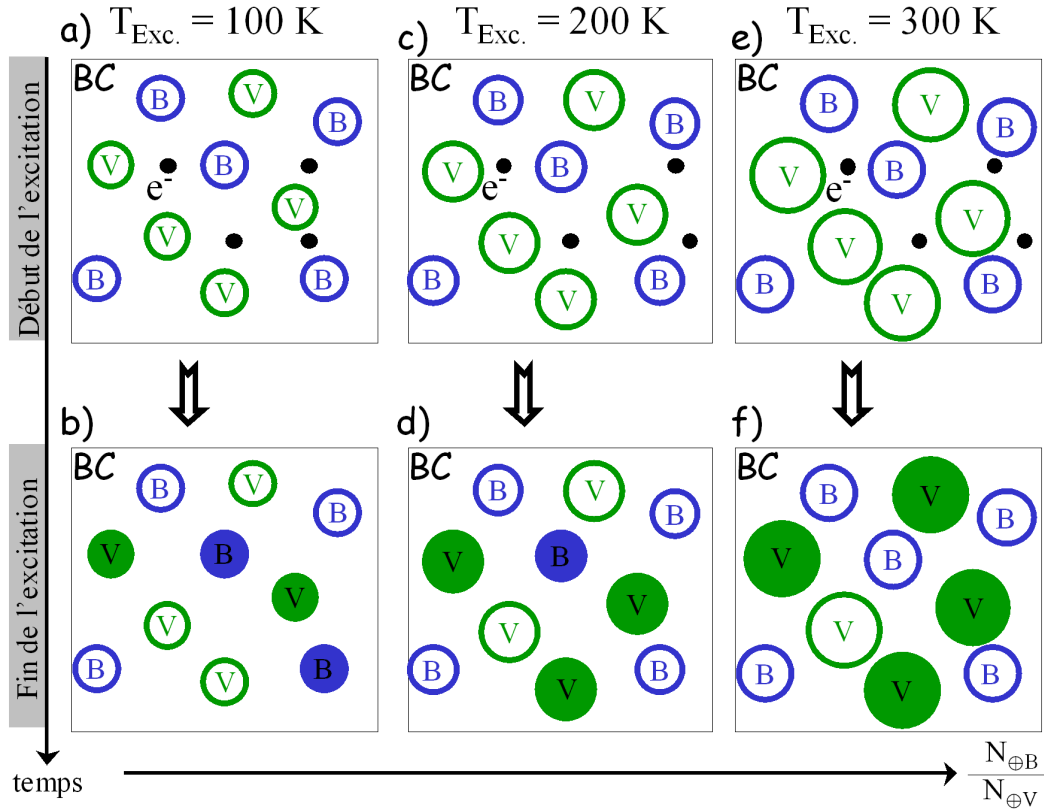


FIGURE 8.21 – Influence de la température d'excitation sur l'énergie d'activation de capture. Les cercles, notés B et V, représentent les activateurs, respectivement bleus et verts, à l'état ionisé. Les disques représentent les activateurs ionisés ayant capturés un électron de la bande de conduction. Par souci de simplification, les CL non impliqués dans le processus de TL (Eu^{2+} non photoionisés sous irradiation UV) ne sont pas représentés.

Conclusion.

Dans cette partie, nous avons considéré l'étape d'excitation du processus de thermoluminescence selon l'hypothèse d'un mécanisme par photoionisation avec créations d'électrons libres dans la bande de conduction. De plus, nous avons supposé que l'influence de la température sur les rendements d'ionisation des centres verts η_V et bleus η_B était négligeable, ou plus précisément, que le rapport η_B/η_V était indépendant de la température.

Selon cette approche, le rapport $N_{\oplus B}/N_{\oplus V}(t = t_{Exc.})$ (rapport entre CLI bleus et verts à la fin de l'étape d'illumination) dépend uniquement des différents flux d'électrons capturés, durant l'étape d'excitation, sur les activateurs verts et bleus ionisés. Afin de comprendre l'évolution avec la température d'excitation du rapport $N_{\oplus B}/N_{\oplus V}(t = t_{Exc.})$ observé sur BASO:Eu, nous avons alors étudié la dépendance en température de ces flux. En effet, d'après la théorie de capture des électrons par émission multiphonons, les sections efficaces de capture des CLI verts et bleus, σ_V et σ_B , sont fonctions de la température (équation 8.2). Dès lors, une analyse succincte permet de montrer que le rapport $N_{\oplus B}/N_{\oplus V}(t = t_{Exc.})$ peut augmenter avec la température d'excitation si le rapport entre sections efficaces de σ_V / σ_B croît également avec la température, *i.e.* que l'aptitude à capter les électrons par les centres verts augmente rapidement avec la température relativement aux centres bleus. Pour répondre à ce critère, il apparaît nécessaire que l'énergie d'activation de capture des CLI verts soit inférieure à celle des CLI bleus à savoir $E'_V < E'_B$.

A l'aide de la théorie de capture par émission multiphonons, nous avons effectué un calcul préliminaire des énergies d'activation de capture E'_V et E'_B . La méthode de calcul est détaillée en annexe 3. Nos premières estimations montrent que la relation $E'_V < E'_B$ ($E'_{Eu3} < E'_{Eu1/Eu2}$ dans le cas de BASO:Eu) semble vérifiée. La variation, avec la température, des différents flux d'électrons capturés par les CLI verts et bleus, lors de l'étape d'excitation, pourrait ainsi être à l'origine du postulat 8.1.

Nous pouvons ici nous interroger sur la pertinence de l'hypothèse effectuée sur les rendements d'ionisation. En effet, si l'énergie d'excitation employée, photons à 254 nm, peuple les états excités de haute énergie (ou de la bande de conduction), une partie des électrons retournent également, non radiativement, sur l'état excité de plus basse énergie pour donner lieu à l'émission des CL (figure 5.4). A partir de cet état, une partie des électrons peut également être thermoionisée dans la bande de conduction (chapitres 1 et 2). Selon ce processus, l'augmentation du rapport $N_{\oplus B}/N_{\oplus V}(t = t_{Exc.})$ avec la température d'excitation pourrait être due à une plus grande proximité des états excités $4f^65d^1$, de plus basse énergie, des centres bleus avec la bande de conduction. La construction du diagramme de bande de BASO:Eu est effectivement en accord avec cette supposition (figure 7.11). Les processus de *capture thermoactivée* et de *thermoionisation* pourraient donc bien être cumulatifs.

Notre choix de décrire plus en détail le rôle de la température d'excitation à travers le processus de capture tient des résultats qui sont présentés dans la partie 8.3.2. En effet, le rôle des sections efficaces de captures σ_V et σ_B (et donc de E'_V et E'_B) est également visible lors de l'étape de relaxation du processus de TL de BASO:Eu.

A retenir.

Dans le cadre d'un processus d'ionisation à un photon (photoionisation) et transport des électrons via la bande de conduction, l'augmentation avec la température d'excitation du rapport $N_{\oplus B}/N_{\oplus V}(t = t_{Exc.})$ à la fin de l'étape d'illumination, peut s'expliquer si l'on considère que l'énergie d'activation de capture des centres luminescents ionisés verts E'_V est inférieure à l'énergie d'activation de capture des centres luminescents ionisés bleus E'_B .

8.3.2 Energies d'activation de capture des CL ionisés et thermoluminescence.

Nous avons décrit en partie 8.3.1, l'étape d'excitation du processus de thermoluminescence de BASO:Eu. Nous nous intéressons désormais à l'étape de relaxation.

L'analyse de l'étape d'excitation de BASO:Eu) a suggéré une différence entre les sections efficaces de captures des CLI verts et bleus (dues notamment à des valeurs d'énergies d'activation de capture différentes). Si ces différences peuvent jouer un rôle primordial lors de l'étape d'excitation, il doit en être de même lors de l'étape de relaxation du processus de thermoluminescence. En effet, après cessation de l'illumination, l'apport d'énergie thermique dépeuple les pièges et crée des électrons libres circulant dans la BC. Comme nous l'avons décrit précédemment pour l'étape d'excitation, le taux de capture des électrons libres sur les différents centres luminescents va dépendre, en particulier, de la section efficace de capture des activateurs à l'état ionisé. Ainsi, si les sections efficaces de capture σ_V et σ_B des CLI verts et bleus de BASO:Eu sont significativement différentes, nous sommes censés en apercevoir les conséquences lors des mesures de thermoluminescence.

Avant de revenir sur les expériences de TL concernant BASO:Eu, nous pouvons rappeler les résultats attendus en analyse spectrale de la TL, pour un matériau comportant deux types de CL dont les sections efficaces de capture sont différentes. Pour ce faire, nous pouvons faire référence aux travaux de Kivits [63, 64], décrits brièvement au chapitre 1.3.2. Ces calculs ont démontré que, pour un piège à électron de profondeur donnée, le maximum du pic de TL dû au CLI dont la section efficace est la plus grande doit se situer à plus basse température que le pic de TL provenant du CLI de plus faible section efficace de capture [140]. Sur la base de ces travaux, nous pouvons intuitivement évaluer l'évolution avec la température d'acquisition du rapport des intensités émises par les deux types de centres, quantité que nous avons mesuré sur BASO:Eu via le rapport I_{432}/I_{535} .

Explication schématique : Etape de relaxation de la TL et sections efficaces de capture.

Soit un matériau comportant deux types de centres luminescents verts et bleus. Par souci de simplification, nous supposons que les concentrations de CLI verts et bleus à la fin de l'étape d'excitation sont identiques. Cette situation est schématisée en figure 8.22a et b - les cercles verts et bleus y représentent les CLI ionisés. La température permet de libérer des électrons de leur pièges. Nous allons désormais identifier les probabilités de capture de ces électrons par les CLI verts et bleus.

Dans le premier cas, illustré en figure 8.22a, les sections efficaces de captures des CLI verts et bleus sont supposées équivalentes : $\sigma_B \equiv \sigma_V$ - ceci est schématisé par des rayons identiques pour les cercles verts et bleus (la dépendance en température de σ_B et σ_V est négligée dans un premier temps). Les sections efficaces de captures et les concentrations des CLI verts et bleus étant identiques, le flux d'électrons par les CLI verts et bleus seront équivalents tout au long de la mesure de TL (*i.e.* du dépeuplement des pièges). Dans ce cas et en supposant dans un premier temps des rendements de recombinaisons radiatives de 100% pour les deux types de centres, le rapport des intensités émises entre CL bleus et CL verts, I_B/I_V , est constant durant toute la mesure de TL.

Dans le second cas, représenté en figure 8.22b, la section efficace de capture des CLI verts est supposée supérieure à celle des CLI bleus : $\sigma_V > \sigma_B$ - le rayon des cercles verts est plus grand que celui des bleus (la dépendance en température de σ_B et σ_V est toujours négligée). Dès lors, les premiers électrons thermiquement libérés possèdent une forte probabilité d'être capturés par les CLI verts relativement aux CLI bleus. Aux premiers instants du dépeuplement (début de l'acquisition de TL), la quantité d'électrons capturée par les CLI verts est supérieure à celle capturée par les CLI bleus. Au-fur-et-à-mesure que le dépeuplement des pièges s'accroît (que la température augmente), la concentration de CLI verts diminue plus rapidement que la concentration de CLI bleus. Par conséquent, la quantité d'électrons capturée par les CLI verts diminue relativement à la quantité capturée par les CLI bleus. Dans cette situation, le rapport I_B/I_V , mesuré en TL, est censé augmenter à mesure que les pièges se dépeuplent, tout au moins dans la partie basse température du thermogramme acquis.

L'analyse précédente ne prend pas en compte la dépendance en température des sections efficaces de capture. Les résultats du second cas considéré seront ainsi valides, si et seulement si σ_V est significativement supérieure à σ_B pour toute température d'acquisition.

Application à BASO:Eu.

Revenons désormais aux mesures de TL de BASO:Eu. En figure 8.6b est reporté

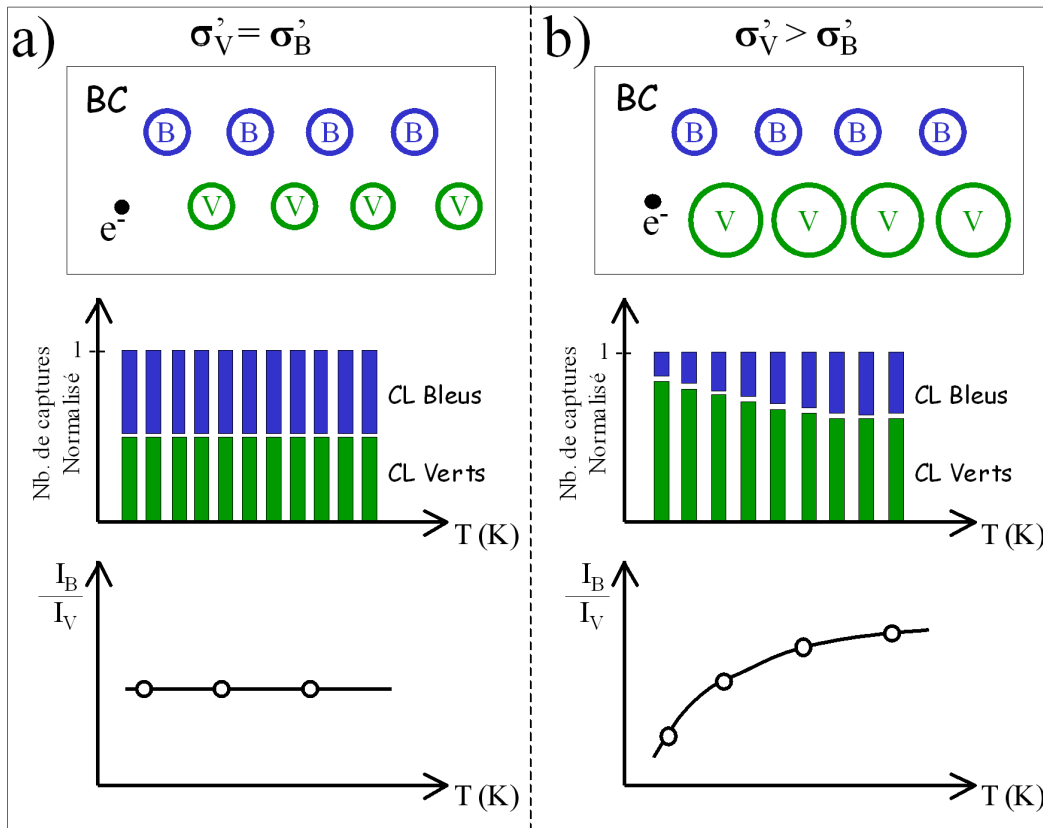


FIGURE 8.22 – Influence de l'énergie d'activation de capture en thermoluminescence (confère texte).

le rapport $I(432)/I(535)$ acquis lors de la mesure de TL de BASO:1%Eu après illumination à 80 K. Le rapport $I(432)/I(535)(T_{Exc.}=80K)$ augmente dans l'intervalle de température 80-250 K puis diminue dans l'intervalle de température 250-580 K.⁵

Ce rapport peut être comparé à celui mesuré en *fluorescence* et illustré en figure 5.11b. Sous excitation UV, le rapport $I_{GA+GB}/I_{GC} (\equiv I(432)/I(535))$ diminue quasi-linéairement de 80 à 500 K. Cette diminution est attribuable à des transferts d'énergie des CL bleus (Eu1/Eu2) vers les centres verts (Eu3). Par conséquent, l'augmentation du rapport $I(432)/I(535)$ observé en TL (de 80 à 250 K) ne peut pas être attribué à des transferts d'énergie. La diminution du rapport est donc semble-t-il corrélée au processus de capture des électrons libres par les CL ionisés. Selon l'analyse succincte effectuée ci-dessus (figure 8.22), *l'augmentation du rapport $I(432)/I(535)$ en TL pourrait être due à une section efficace de capture supérieure des CLI verts Eu3 (émission 535 nm) à celle des CLI bleus Eu1/Eu2 (émission 432 nm).*

Cette hypothèse semble également cohérente avec celle effectuée précédemment concernant les énergies d'activation de capture, soit : $E'_V < E'_B$. En effet, une plus faible énergie d'activation de capture des centres ionisés verts peut résulter en une section efficace plus élevée d'après l'expression 8.2 (moyennant un ordre de grandeur de σ_∞ équivalent pour les CLI verts et bleus⁶).

A retenir.

L'évolution du rapport $I(432)/I(535)$, lors des mesures de TL de BASO:Eu, suggère une section efficace de capture des activateurs ionisés de type verts (Eu3) supérieure à celle des activateurs ionisés de type bleu (Eu1/Eu2). Cette conclusion est également cohérente avec l'hypothèse effectuée précédemment, soit une énergie d'activation de capture des centres luminescents ionisés verts E'_V inférieure à l'énergie d'activation de capture des centres luminescents ionisés bleus E'_B .

8.4 Conclusions

Les seuls centres luminescents actifs lors du processus de TL de BASO:Eu sont les activateurs Eu^{2+} au sein des trois sites cristallographiques Ba1, Ba2 et Ba3 de la

5. Les deux domaines de température sont également perceptibles sur l'analyse spectrale de la TL d'un composé plus faiblement dopé BASO:0,04%Eu (annexe 2).

6. L'ordre de grandeur de σ_∞ est majoritairement relié à la nature répulsive, neutre, ou attractive du CLI. Dans le cas de BASO:Eu, les trois types de CLI (Eu1, Eu2 et Eu3 à l'état ionisé) sont tous de la même nature, plus précisément attractive (Eu^{3+} en substitution d'un cation Ba^{2+}). La supposition n'est donc pas aberrante.

structure de la phase BASO. Le dépeuplement thermiquement stimulé des pièges donne ainsi lieu à la présence des deux bandes de luminescence centrées dans le bleu et le vert, provenant respectivement des émissions des centres luminescents Eu1+Eu2 et Eu3. La présence de ces deux bandes d'émission tout au long du dépeuplement des pièges (de 80 à 600 K dans les thermogrammes) indique probablement un mécanisme de transport des électrons jusqu'aux activateurs via la bande de conduction. Ces résultats sont en accord avec le modèle des pièges thermiquement connectés, proposé au chapitre précédent.

Les intensités relatives des émissions verte et bleue durant l'étape de relaxation du processus de thermoluminescence dépendent de nombreux paramètres. En premier lieu, les transferts d'énergie des centres luminescents Eu1/Eu2 vers les centres Eu3 sont activés avec la température et favorisent l'émission verte (en particulier au-delà de 300 K). En second lieu et de manière plus surprenante, les intensités relatives des émissions verte et bleue mesurées en thermoluminescence dépendent de la température à laquelle le composé BASO:Eu a été illuminé. Plus spécifiquement, l'excitation de BASO:Eu à basse température (80 K) donne lieu à un spectre de TL dont la bande d'émission verte est la plus intense tout au long du dépeuplement des pièges. En revanche, l'excitation de ce matériau à température ambiante (293 K) dans les mêmes conditions résulte en une prédominance de la bande d'émission bleue lors de la mesure de TL. Ce résultat a été confirmé pour différents taux de dopage à l'aide de l'analyse spectrale des déclin d'émission. A notre connaissance, cet effet n'a jamais été reporté dans un composé phosphorescent/thermoluminescent. Les propriétés de TL de BASO:Eu tendent à indiquer que le rapport des centres luminescents ionisés verts et bleus à la fin de l'étape d'excitation (noté $N_{\oplus B}/N_{\oplus V}(t = t_{Exc.})$) dépend de la température du matériau lors de son illumination.

L'explication que nous donnons à ce phénomène est la suivante : les électrons libres créés lors de l'étape d'excitation peuvent rencontrer des CLI avant de trouver des pièges. Les activateurs préalablement ionisés de type vert (Eu3) ont alors une propension à capturer les électrons plus importante que les activateurs ionisés de type bleu (Eu1/Eu2), et ce, d'autant plus que la température (d'excitation) augmente. Une condition suffisante pour qu'un tel mécanisme ait lieu est que l'énergie d'activation de capture des centres luminescents ionisés verts soit inférieure à celle des centres luminescents ionisés bleus : $E'_V < E'_B$. Cette hypothèse est également cohérente avec l'évolution des rapports I_{432}/I_{535} mesurés en thermoluminescence.

L'existence d'autres phénomènes à l'origine de la propriété " $N_{\oplus B}/N_{\oplus V}$ croît avec la température d'excitation" n'est toutefois pas exclue. En particulier, les rendements d'ionisation des centres luminescents verts et bleus (η_V et η_B) peuvent être dépendants

de la température d'excitation, selon un mécanisme de thermoionisation (voir chapitre 2). De nouvelles investigations, telles que l'étude de l'influence de la longueur d'onde d'excitation ou encore des mesures de (thermo-) conductivité, seraient alors nécessaires pour affiner notre compréhension des processus de TL de BASO:Eu .

Conclusion

Ce mémoire est dédié à la compréhension des mécanismes de phosphorescence dans les matrices aluminates, silicates, et aluminosilicates d'alcalino-terreux dopés à l'euporium II. Dans ce cadre, la majeure partie de ce manuscrit est consacrée à l'étude d'un nouveau membre de cette famille de matériaux, un aluminosilicate de baryum dopé à l'euporium de formulation générale $\text{Ba}_{13-x}\text{Al}_{22-2x}\text{Si}_{10+2x}\text{O}_{66}:\text{Eu}^{2+}$ (BASO:Eu) ainsi que ses dérivés au strontium. Outre leur propriété de phosphorescence, ces composés présentent des particularités étonnantes. En effet, sous illumination UV, ces matériaux émettent une fluorescence blanche dont les caractéristiques peuvent être ajustées via la modification du taux d'euporium et de strontium. Plus spécifiquement, à température ambiante, l'émission bleue est favorisée aux dépens de l'émission verte par l'insertion de strontium à taux fixe d'euporium, tandis que la tendance inverse est observée quand la concentration en euporium augmente. Compte tenu des rendements quantiques externes de 70%, ces propriétés font de ces produits des candidats potentiels pour des éclairages à diodes blanches. Les composés $(\text{Ba}/\text{Sr})_{13-x}\text{Al}_{22-2x}\text{Si}_{10+2x}\text{O}_{66}:\text{Eu}^{2+}$ devront ainsi être prochainement testés sur des diodes électroluminescentes émettant dans l'UV.

La caractérisation complète du composé BASO:Eu et ses dérivés a également mis en avant des phénomènes physiques répandus dans de nombreux matériaux, comme par exemple une solution solide Ba/Sr, la présence de transferts d'énergies sous excitation UV, la phosphorescence après cessation de l'excitation... mais également d'autres propriétés particulièrement intéressantes, telles que la localisation préférentielle des dopants sur l'un des sites de baryum, la connexion thermique des pièges en thermoluminescence, le rôle du couple oxydo-réducteur $\text{Eu}^{2+}/\text{Ln}^{3+}$ sur l'intensité de fluorescence et thermoluminescence ou encore l'influence de la température d'excitation sur les spectres mesurés en thermoluminescence.

L'imbrication de l'ensemble de ces phénomènes rend la caractérisation de ces composés particulièrement complexe. L'auteur de ce manuscrit s'est ainsi évertué à rendre compte des propriétés observées par l'évaluation des paramètres physiques adéquats.

D'autre part, il est à noter que c'est la complexité même du composé BASO:Eu qui en fait l'intérêt. En effet, ni la fluorescence blanche, ni la localisation préférentielle, n'auraient été observées sans la multiplicité des sites de baryum. L'émission verte n'aurait également pas pu être distinguée de la bande bleue si le site Ba3 n'avait pas été à ce point distinct des sites Ba1 et Ba2. L'influence de la température d'excitation sur le processus de TL n'aurait pas émergé sans la grande multiplicité des pièges...

Face à cette complexité, nous avons mis en place des outils, proposé des méthodes d'analyse qui permettent d'affiner la compréhension des processus mis en jeu. Le calcul des énergies totales, via une méthode *ab-initio*, des systèmes BASO:Eu et BASO:Sr ont ainsi permis de confirmer la localisation préférentielle des dopants Eu^{2+} et Sr^{2+} sur le site Ba3 de la structure BASO. Cette approche pourrait être exportée dans le futur pour compléter les études de spectroscopie sélective employées lors de la caractérisation d'un grand nombre de matériaux luminescents. De surcroît, l'approfondissement de nos analyses sur le modèle de pièges thermiquement connectés (relation reliant les intensités relatives des pics de thermoluminescence, proposition d'une méthode de détermination de la profondeur des pièges) pourraient permettre d'améliorer la compréhension des mécanismes de phosphorescence dans les matériaux comportant de nombreux pièges. Enfin, la démonstration du rôle de la température d'excitation lors de la thermoluminescence, et notre analyse approfondie du processus de capture des électrons par les activateurs, ouvre des champs d'investigation scientifique particulièrement séduisants.

Au-delà de la caractérisation de la structure et de la luminescence des nouveaux composés $(\text{Ba/Sr})_{13-x}\text{Al}_{22-2x}\text{Si}_{10+2x}\text{O}_{66}:\text{Eu}^{2+}$, l'intérêt majeur des travaux exposés dans ce mémoire réside donc dans les démarches adoptées pour tenter de mieux aborder et mieux comprendre les processus mis en jeu dans les matériaux phosphorescents. Dans le futur, la compréhension des mécanismes de phosphorescence nécessitera, certes, la synthèse de nouvelles phases, mais devra systématiquement s'accompagner d'une étape de caractérisations multidisciplinaires telle que celle décrite dans ce manuscrit.

*Les rêves sont à portée de main.
Et si ce c'était qu'une illusion ?
et bien, tant pis, je persiste. . .*

Table des figures

1	Schéma de principe de la thermoluminescence	vii
1.1	Diagramme de configuration de l'oscillateur harmonique dans l'approximation de Huang-Rhys	5
1.2	Distribution spectrale des phonons générés et absorbés lors de la transition $a \rightarrow b$	8
1.3	Variance de la gaussienne au sein de l'approximation HR	8
1.4	Schématisation des modèles de transitions non radiatives de Mott et Kiel	12
1.5	Mécanismes de transitions non radiatives	13
1.6	Schématisation des mécanismes thermoionisation	13
1.7	Schéma des flux autour d'un piège	18
1.8	Mécanisme de capture par émission multiphonons	20
1.9	Schéma des flux autour d'un piège	24
1.10	Schématisation du premier ordre et second ordre de TL	27
1.11	Simulation de pics de TL du premier et second ordre	28
1.12	Schématisation du modèle TDDT	30
1.13	Modèle TCT	31
1.14	Simulation de TL avec le modèle TCT	33
1.15	Probabilité de captures des électrons dans le modèle TCT	34
1.16	Simulations des déclin d'émission isotherme et affinements	39
2.1	Evaluation de la bande interdite via l'émission excitonique	46
2.2	Localisation du niveau fondamental de l'euporium	47
2.3	Schématisation des mécanismes d'ionisation	49
2.4	Schématisation de l'effet tunnel	51
2.5	Méthodes de caractérisation d'un composé phosphorescent	54

3.1	Schématisation des mesures de déclin d'émission isothermes basse température	61
3.2	Calibration caméra CCD	62
4.1	Comparaison des structures BA et BASO	69
4.2	Passage de la structure BA à BASO	71
4.3	Couche A'	71
4.4	Clichés de diffraction MET	73
4.5	Diagramme RX de R-BASO	73
4.6	Paramètres de maille de BASO:Eu et Sr-BASO:1%Eu	78
4.7	Diagramme RX de SrASO :1%Eu	79
5.1	Fluorescence de BASO:1.00%Eu	81
5.2	Spectre d'émission de BASO:0.04%Eu	82
5.3	Spectre d'excitation de BASO:0.04%Eu	83
5.4	Spectre d'excitation de BASO:2%Eu	83
5.5	Décomposition de l'émission de BASO:0.04%Eu	84
5.6	Spectre transitoire de BASO:0.04%Eu	86
5.7	Temps de vie de l'euporium II dans divers composés	86
5.8	Influence de la température sur la fluorescence	87
5.9	Décomposition des spectres de fluorescence à diverses températures	88
5.10	Fluorescence basse et haute température de BASO:1%Eu	89
5.11	Rendement des émissions bleue et verte de BASO:1%Eu	89
5.12	Recouvrement des spectres d'excitation et d'émission	90
5.13	Variance de BASO	91
5.14	Environnement du baryum dans BASO	92
5.15	Environnement du baryum dans Ba ₂ Mg(BO ₃) ₂	94
5.16	Influence du rapport Al/Si sur la fluorescence	94
5.17	Emission d'un exciton piégé sur le dopant	96
5.18	Diagramme de configuration de BASO	98
5.19	Photos de BASO:Eu	100
5.20	Influence du taux de Eu sur la fluorescence	101
5.21	Spectres d'excitation suivant le taux d'euporium	102
5.22	Fluorescence de BASO:2%Eu préparé sous air	104
5.23	Excitation de BASO:2%Eu préparé sous air	104
5.24	Fluorescence de BASO:1%Eu après recuit sous air	106
5.25	Influence du taux de strontium sur la fluorescence	107

6.1	Environnement relaxé de Ba3	114
6.2	Définitions compositions et systèmes	116
6.3	Dopage europium et strontium	120
6.4	Environnement relaxé de Eu3	125
6.5	Environnement relaxé de Eu2'	128
6.6	Schématisation des relaxations	130
7.1	Photographie de la phosphorescence de BASO	136
7.2	Spéctres durant la phosphorescence de BASO:Eu	137
7.3	Déclin des émissions 438 et 534 nm de BASO:Eu	138
7.4	Saturation de la phosphorescence BASO:0,5%Eu	139
7.5	Phosphorescence de BASO:%Eu à différents taux d'europium	140
7.6	Intensité intégrée de BASO:Eu à différents taux d'europium	141
7.7	Thermoluminescence de R-BASO:Eu illuminé à 293 K	142
7.8	Thermoluminescence de R-BASO:Eu illuminé à 90 K	143
7.9	Simulation du signal de thermoluminescence de R-BASO:Eu	145
7.10	Comparaison du signal de TL simulé et expérimental de R-BASO:Eu	146
7.11	Schéma de bande de BASO	149
7.12	TL de BASO:Eu en fonction de la longueur d'onde d'excitation	150
7.13	TL de BASO:Eu en fonction du temps d'illumination	151
7.14	OSL de BASO:Eu	154
7.15	Aggrandissement OSL de BASO:Eu	155
7.16	Schématisation du mécanisme des stimulation optique	155
7.17	TL de BASO:Eu en fonction du temps d'illumination	157
7.18	Phosphorescence de Sr-BASO:Eu	158
7.19	TL de Sr-BASO:Eu	159
7.20	Phosphorescence de BASO:1%Eu après recuit sous air	161
7.21	Comparaison de la fluorescence de produits recuits et non recuits sous air	162
7.22	Schématisation de l'influence de Eu ³⁺ en TL	163
7.23	Fluorescence des composés co-dopés aux lanthanides	165
7.24	Phosphorescence des composés co-dopés aux lanthanides	167
7.25	Thermoluminescence des composés co-dopés aux lanthanides	168
7.26	Analyse de la thermoluminescence des composés codopés	169
7.27	Fluorescence des composés co-dopés en fonction de l'intensité de TL	170
8.1	Analyse spectrale de la TL BASO:1%Eu excité à 293 K	176
8.2	Spéctres de TL de BASO:1%Eu excité à 293 K	177

8.3	TL des émissions bleue et verte de BASO:1%Eu excité à 293 K	178
8.4	Analyse spectrale de la TL BASO:1%Eu excité à 80 K	179
8.5	Spectres de TL de BASO:1%Eu excité à 80 K	180
8.6	TL des émissions bleue et verte de BASO:1%Eu excité à 80 K	181
8.7	Comparaison des spectres de TL à 300 K de BASO:1%Eu excité à 80 et 293 K	182
8.8	Rapport des intensités à 432 et 535 nm.	183
8.9	Déclins d'émission isotherme de BASO:0,04%Eu	185
8.10	Déclins d'émission à 240 K de BASO:0,04%Eu à 240 K	186
8.11	Spectres de déclins d'émission isotherme de BASO:1%Eu	186
8.12	Spectres de déclins d'émission isotherme de BASO:0,04%Eu	187
8.13	Spectres normalisés de déclins d'émission isotherme de BASO:Eu	188
8.14	Schéma des captures par les CL dans BASO:Eu	189
8.15	Schéma des probabilités de capture par les CL dans BASO:Eu	189
8.16	Influence de la température d'excitation et analyse spectrale de BASO:Eu	191
8.17	Schéma de l'influence de la température d'excitation sur BASO:Eu	192
8.18	Schéma de l'influence de la cinétique d'ionisation	195
8.19	Influence du processus de capture lors de l'étape de relaxation	197
8.20	Schéma de capture des centres luminescents	199
8.21	Influence de l'énergie d'activation de capture dans BASO:Eu	200
8.22	Energies d'activation de capture et thermoluminescence.	204
23	Localisation des niveaux excités 5d des lanthanides	219
24	TL des émissions bleues et verte de BASO:0,04%Eu excité à 80 K	221
25	Schéma de capture des centres luminescents avec correction	224
26	Schéma de capture des centres luminescents	225
27	Energies d'activation de capture.	226

Liste des tableaux

1.1	Résultats des calculs de TL sur le modèle TCT	35
2.1	Mesures de conductivité et nature des porteurs de charge.	50
2.2	Effet tunnel et thermoluminescence	52
3.1	Paramètres instrumentaux du diffractomètre Bruker D8 employés pour les affinements Rietveld	62
3.2	Convergence calculs DFT sur BASO	66
4.1	Sous produits dans P-BASO	68
4.2	Affinement de Rietveld	74
4.3	Stoechiométrie de BASO	75
4.4	Nature chimique des tétraèdres	76
4.5	Rayons ioniques	77
4.6	Taux europium EDX	77
5.1	Ligne à zéro phonon et décalage de Stokes de BASO:Eu	85
5.2	Affinements de variance de BASO	91
5.3	Récapitulatif des données de fluorescence dans BASO	97
5.4	Diagramme de Configuration BASO	98
6.1	Relaxation de BASO	114
6.2	Relaxation du site de Ba3 de BASO	115
6.3	Relaxation de BASO :Sr	117
6.4	Relaxation de BASO :Eu(SP)	117
6.5	Relaxation de BASO :Eu(CG)	118
6.6	Relaxation de BASO :EuSr	121
6.7	Relaxation de SASO	122
6.8	Relaxation de SASO :Eu(SP)	122

6.9	Relaxation de SASO:Eu(CG)	123
6.10	Relaxation de Eu^{2+} dans le site Ba3	125
6.11	Distances dans le système D3	126
6.12	Distances dans le système D3 de SASO	127
6.13	Relaxation de Eu^{2+} (SP)	128
6.14	Relaxation de BASO:V	131
7.1	Affinement des déclins d'émission à 293 K	138
7.2	Paramètres des pièges issus de l'affinement des déclins d'émission de BASO:Eu	144
7.3	Population des pièges avant acquisition de TL	145
7.4	Rapports d'intensité entre les pics de TL de BASO:0,5%Eu	151
7.5	Rapports d'intensité entre les pics de TL de BASO:0,5%Eu	152
7.6	Absorption de l'émission de Eu^{2+} par les co-dopants.	166
1	Paramètres clés déterminant le mécanisme de transport lors du processus de TL.	220
2	Energie d'activation de capture	225

Annexe 1

Effet tunnel ou transport délocalisé ?

Même s'il serait nécessaire de disposer de mesures de thermoconductivité sur un plus grand nombre de composés, deux tendances semblent se dégager pour les processus de TL : i) le mode de transport par effet tunnel est favorisé lorsque l'activateur est Ce^{3+} , ii) le mode de transport par la BC est favorisé lorsque centre luminescent est Eu^{2+} . Ces tendances pourraient être dues à la localisation des niveaux excités $4f^n5d^1$ avec la bande de conduction de la manière suivante. L'état excité $4f^n5d^1$ des cations Ln^{3+} (en particulier Ce^{3+}) se situe, en moyenne, à plus basse énergie que celui des cations Ln^{2+} (en particulier Eu^{2+}) comme schématisé en figure 23.

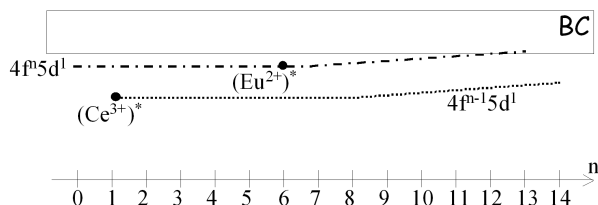


FIGURE 23 – Localisation des niveaux excités 5d des lanthanides (inspiré de [141, 142]).

En effet, les orbitales 5d subissent fortement l'influence du champ cristallin, et ce dernier est plus fort pour les lanthanides (Ln) au degré d'oxydation III (Ce^{3+}) que pour les lanthanides au degré d'oxydation II (Eu^{2+}). Le recouvrement partiel des états excités de Eu^{2+} avec la bande de conduction pourrait favoriser de manière systématique un transport via la bande de conduction. En effet, même si le piège se trouve à proximité de l'activateur Eu^{2+} et que l'électron est transféré par effet tunnel vers l'état $4f^65d^1$, le recouvrement de l'état excité $4f^65d^1$ avec la BC permettrait l'ionisation des électrons dans BC (par thermoionisation notamment). Dans le cas de Ce^{3+} , l'absence de recouvrement de l'état $4f^05d^1$ avec les états de la BC laissera plus aisément place

La localisation du niveau piège dans la bande interdite.

La position de l'état excité de l'activateur vis-à-vis de la bande de conduction, paramètre qui dépend de la nature de l'activateur, le champ cristallin (coordination du site, nature des ligands...), la valeur de la bande interdite (nature du réseau hôte).

La proximité de l'activateur avec le piège, qui dépend des concentrations respectives des activateurs et des pièges, mais également de la charge relative du piège et de l'activateur (un centre coloré F^+ chargé "positivement" sera *a priori* éloigné d'un activateur chargé positivement tel que $\text{Ce}_M^\circ \dots$)

TABLE 1 – Paramètres clés déterminant le mécanisme de transport lors du processus de TL.

à des transports par effets tunnels. Suivant cette approche, nous avons rassemblé dans le tableau 1 les principaux paramètres qui pourraient déterminer le mode de transport dans le processus de TL.

Annexe 2

Thermogrammes résolus en longueur d'onde de BASO dopé avec 0,04% d'euporium

L'augmentation du rapport de TL $I(432)/I(535)$ au début du dépeuplement des pièges a également pu être vérifiée par des mesures de thermoluminescence sur un composé plus faiblement dopé BASO:0,04%Eu (figure 24). Le rapport $I(410)/I(600)$ des émissions à 410 et 600 nm y est également reporté. Ce rapport augmente également à basse température ce qui indique que notre raisonnement est indépendant du choix des émissions pour calculer le rapport.

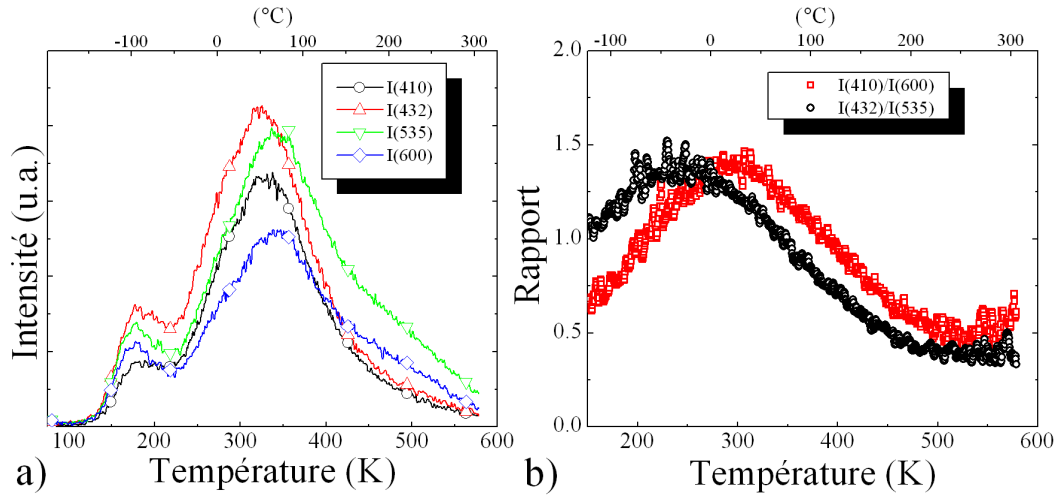


FIGURE 24 – a) Thermogramme des émissions à 410, 432, 535 et 600 nm de R-BASO:0,04%Eu illuminé à 80 K et b) rapport des intensités émises à 410 sur 600 nm et 432 sur 535 nm ($\lambda_{exc} = 254\text{nm}$, 6 W, 4 mn, 1 K/s).

Annexe 3

Evaluation des sections efficaces de capture dans BASO:Eu

Expérimentalement, l'énergie d'activation de capture des centres luminescents ionisés peut être évaluée par des mesures DLTS (Deep Level Transient Spectroscopy).⁷ Ce type d'expérience n'est pas à notre disposition et il n'est également pas évident que la distinction entre les différents centres luminescents puisse être possible.

D'un point de vue théorique, l'énergie d'activation de capture d'un centre luminescent ionisé peut être exprimée telle que :

$$E' = \frac{(E - S'_0 \hbar \omega'_0)^2}{4S'_0 \hbar \omega'_0} \quad (3)$$

en référence à l'énergie de capture déterminée par Henry *et* Lang pour un piège (équation 1.42)⁸ [101]. L'énergie E sépare ici le niveau excité (b) de la bande de conduction (c) et $S'_0 \hbar \omega'_0$ représente l'énergie élastique libérée lors de la capture d'un électron par le CLI. Ces deux énergies sont illustrées chacune en figure 8.20. L'énergie d'activation de capture ainsi déterminée a été obtenue avec les approximations de Huang-Rhys, d'énergie de phonons faibles, et dans le cas de températures suffisamment élevées (chapitre 1.2.2). Henry *et* Lang indique que l'approximation de Huang-Rhys n'est pas toujours valide puisque la présence de l'électron dans la bande de conduction (autour du défaut) a pour effet de modifier le couplage du défaut au réseau, et plus précisément, de réduire l'énergie des modes de vibration comme l'illustre la figure 25. L'énergie élastique libérée lors de la capture de l'électron par le CL ionisé est alors plus faible et est notée $S \hbar \omega$. L'énergie libérée $S \hbar \omega$ peut être estimée à partir de la valeur de $S'_0 \hbar \omega'_0$ en employant

7. Il s'agit de placer le matériau entre une jonction p-n et d'évaluer les variations de capacité avec la température.

8. Nous avons remplacé ici le $S_0 \hbar \omega_0$ de l'équation 1.42 par $S'_0 \hbar \omega'_0$ pour distinguer l'énergie élastique libérée lors d'une capture d'un électron (avec les primes) de celle libérée lors de la fluorescence (sans les primes).

les corrections de Heine *et* Henry [143]. L'énergie d'activation de capture E' est alors obtenue en remplaçant $S'_0\hbar\omega'_0$ par la nouvelle énergie de relaxation $S\hbar\omega$ dans l'expression 3.

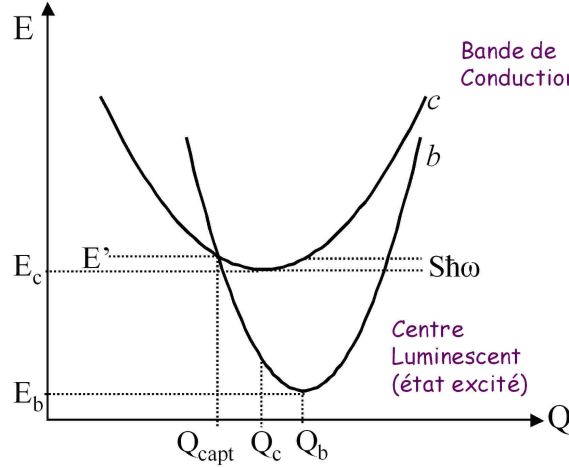


FIGURE 25 – Diagramme de configuration d'une capture d'un électron libre par un centre luminescent ionisé avec correction de l'énergie des modes de vibration.

L'évaluation de E' nécessite donc au préalable une estimation de l'énergie $S'_0\hbar\omega'_0$. Cette énergie est reportée sur le diagramme de configuration en figure 26 qui comprend les niveaux de la bande de conduction (c), de l'état excité du CL (b) et de l'état fondamental du CL (a). L'énergie de la ligne à zéro phonon E_0 de la recombinaison $4f^65d^1 \rightarrow 4f^7$ ($b \rightarrow a$) et l'énergie de Huang-Rhys $S_0\hbar\omega_0$ libérée lors de cette transition y sont également représentée. Ces énergies ont été estimées pour les trois CL Eu1, Eu2 et Eu3 via l'analyse de la fluorescence au chapitre 5 (tableau 5.3). En revanche, l'énergie $S'_0\hbar\omega'_0$ est inconnue dans le cas de BASO:Eu. Son estimation nécessiterait de sonder par absorption (ou fluorescence) une éventuelle transition *bande de valence* \rightarrow *état excité* (comme c'est le cas dans la physique des centres colorés et des semi-conducteurs [101]). Une évaluation précise de $S'_0\hbar\omega'_0$ (et donc E') ne peut donc pas être effectuée.

Toutefois, nous nous intéressons particulièrement aux différences entre les trois centres luminescents Eu1, Eu2 et Eu3 de BASO:Eu plus qu'à des quantités absolues. Pour estimer les énergies d'activation de capture des CL ionisés E' , l'énergie $S_0\hbar\omega_0$ obtenue par les mesures de fluorescence est employée à la place de l'énergie $S'_0\hbar\omega'_0$. Cette approche consiste en fait à supposer que si l'un des CL possède une forte énergie de relaxation $S_0\hbar\omega_0$ lors de la transition $a \rightarrow b$ de fluorescence, son énergie de relaxation $S'_0\hbar\omega'_0$ sera également élevée lors de la capture d'un électron, transition $c \rightarrow b$. Cela doit ainsi nous permettre de comparer les différents centres luminescents de BASO:Eu.

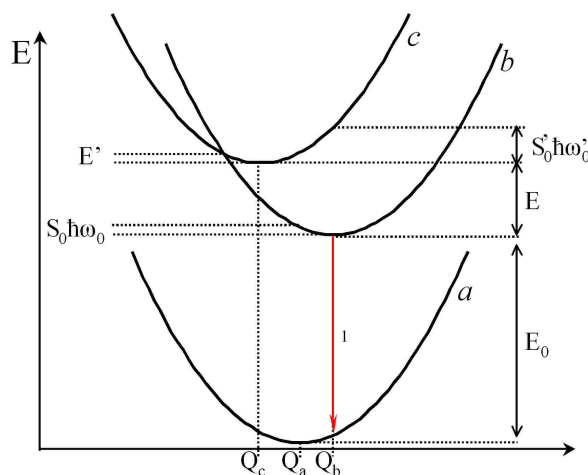


FIGURE 26 – Diagramme de configuration d'une capture d'un électron libre par un centre luminescent ionisé.

Finalement, les énergies de relaxation $S\hbar\omega$ sont estimées en appliquant les corrections de Heine *et* Henry aux énergies $S_0\hbar\omega_0$ mesurées en fluorescence. Les énergies E séparant le niveau excité $4f^65d^1$ de la bande de conduction sont estimées via le schéma de bande de BASO:Eu construit en figure 5.18. Les niveaux excités $4f^65d^1$ y sont placés à 7,85, 7,84 et 7,82 eV au-dessus de la bande de valence pour respectivement les CL Eu1, Eu2 et Eu3. Le niveau de la bande de conduction E_c est quant-à-lui successivement placé à 7,90, 7,95, 8,00, 8,05 et 8,10 eV au-dessus de la bande de valence. Les énergies ainsi calculées pour un niveau de la bande de conduction à 8 eV sont reportées dans le tableau 2. Enfin, les énergies d'activation de capture E' des trois centres luminescents sont reportées en figure 27 pour différentes valeurs du niveau de la bande de conduction.

<i>CL/émission</i>	Eu1/GA	Eu2/GB	Eu3/GC
$S_0\hbar\omega_0$ (meV)	92	230	760
$S\hbar\omega$ (meV)	8	17	49
E (meV)	145	160	180
E' (meV)	590	300	70

TABLE 2 – Estimation de l'énergie d'activation de capture des CL Eu1, Eu2 et Eu3 de BASO:Eu pour un niveau de bande de conduction à 8 eV.

Finalement, nous observons que pour des niveaux de la bande de conduction allant de 7,90 à 8,10 eV, les énergies d'activation de capture des CL ionisés verts Eu3 sont estimées inférieures à celles des centres ionisés bleus Eu1 et Eu2. Ces premières estimations confortent donc l'hypothèse décrite pour expliquer la modification du rapport

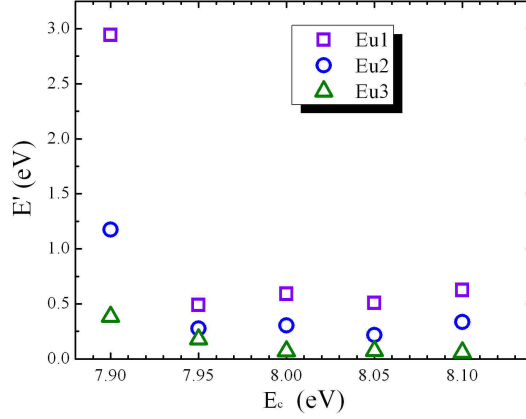


FIGURE 27 – Estimation des énergies d’activation de capture des trois centres luminescents Eu1, Eu2 et Eu3 de BASO:Eu.

$N_{\oplus B}/N_{\oplus V}(t = t_{Exc.})$ avec la température d’excitation soit :

$$E'_V < E'_B.$$

Cette estimation reste toutefois valable uniquement si notre approximation, c’est à dire l’emploi de l’énergie de relaxation $S_0\hbar\omega_0$ au lieu de l’énergie de relaxation $S'_0\hbar\omega'_0$, n’est pas abérante. Plus précisément, nous obtiendrions le résultat $E'_V < E'_B$ si nous avons bel et bien l’ordre :

$$S'_0\hbar\omega'_0(Eu1) < S'_0\hbar\omega'_0(Eu2) < S'_0\hbar\omega'_0(Eu3)$$

tout comme nous avons en fluorescence :

$$S_0\hbar\omega_0(Eu1) < S_0\hbar\omega_0(Eu2) < S_0\hbar\omega_0(Eu3)$$

En d’autres termes, l’hypothèse $E'_V < E'_B$ pourrait se justifier physiquement par le fait que la relaxation engendrée par la capture sur le centre luminescent ionisé vert Eu3 est la plus élevée, comme ceci est observé en fluorescence lors de la transition $4f^7 \rightarrow 4f^65d^1$.

A retenir.

Suivant un mécanisme de capture des électrons libres par émission multiphonons, les énergies d’activation de capture estimées pour les centres luminescents verts Eu3 sont inférieures à celles estimées pour les centres bleus Eu1/Eu2, tel que : $E'_V < E'_B$.

Bibliographie

- [1] A. E. BECQUEREL : *La Lumière, ses causes et ses effets, tome 1 : Sources de lumière.*, volume 1. Didot, Paris, 1867.
- [2] Hajime YAMAMOTO et Takashi MATSUZAWA : Mechanism of long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ and $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Nd}^{3+}$. *Journal of Luminescence*, 72-74:287–289, 1997.
- [3] T. MATSUZAWA, T. AOKI, N. TAKEUCHI et Y. MURAYAMA : A new long phosphorescent phosphor with high brightness, $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$. *Journal of the Electrochemical Society*, 143:2670–2673, 1996.
- [4] G. F. J. GARLICK et A. F. GIBSON : The electron trap mechanism of luminescence in sulphide and silicate phosphors. *Proceedings of the physical society*, 60:574–590, 1948.
- [5] Victor ABBRUSCATO : Optical and electrical properties of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$. *Journal of electrochemical Society : Solid State Science*, 118(6):930–932, 1971.
- [6] T. LE MERCIER et F. CLABAU : Composition phosphorescente à base d'un borosilicate ou d'un silicate d'aluminium, 2006.
- [7] Frédéric CLABAU : *Phosphorescence : Mécanismes et nouveaux matériaux*. Thèse de doctorat, Université de Nantes, 2005.
- [8] S.W.S. MCKEEVER : *Thermoluminescence of solids*. Cambridge solid state science series, Cambridge, 1985.
- [9] Dalibard *et al.* : *Einstein aujourd'hui*. Savoirs Actuels. EDP Sciences, CNRS Editions, Les Ulis, Malebranch, 2005.
- [10] Robert C. HILBORN : Einstein coefficients, cross sections, f values, dipole moments, and all that. *The American Journal of Physics*, 50:982–986, 1982.

- [11] James E. HUHEEY, Ellen A. KEITER et Richard L. KEITER : *Chimie Inorganique*. De Boeck Université, 1996.
- [12] W.T. CARNALL, G.L. GOODMAN, K. RAJNAK et R.S. RANA : A systematic analysis of the spectra of the lanthanides doped into single crystal LaF_3 . *Journal of Chemical Physics*, 90:3443–3457, 1989.
- [13] Claude FOUASSIER, Bertrand LATOURETTE, Josik PORTIER et Paul HAGENMULLER : Nature de la fluorescence de l'euporium divalent dans les fluorures. *Materials Research Bulletin*, 11:933–938, 1976.
- [14] Claude FOUASSIER : Luminescence. In R. Bruce KING, éditeur : *Encyclopedia of Inorganic Chemistry*, volume 5, pages 1984–1996. Wiley, second edition édition, 2005.
- [15] G. BLASSE et B.C. GRABMAIER : *Luminescent materials*. Springer, Verlag Berlin Heidelberg, 1994.
- [16] R. A. HEWES et M. V. HOFFMAN : $4f^7-4f^7$ emission from Eu^{2+} in the system MF_2 , AlF_3 . *Journal of Luminescence*, 3(4):261–280, 1971.
- [17] A. MEIJERINK et G. BLASSE : Luminescence properties of Eu^{2+} -activated alkaline earth haloborates. *Journal of Luminescence*, 43:283–289, 1989.
- [18] S. H. M. POORT, H. M. REIJNHOUT, H. O. T. van der KUIP et G. BLASSE : Luminescence of Eu^{2+} in silicate host lattices with alkaline earth ions in a row. *Journal of Alloys and Compounds*, 241(1-2):75–81, 1996.
- [19] S. H. M. POORT, W. P. BLOKPOEL et G. BLASSE : Luminescence of Eu^{2+} in barium and strontium aluminate and gallate. *Chemistry of materials*, 7:1547–1551, 1995.
- [20] M.R. DAVOLOS, A. GARCIA, Claude FOUASSIER et Paul HAGENMULLER : Luminescence of Eu^{2+} in strontium and barium thiogallates. *Journal of Solid State Chemistry*, 83:316–323, 1989.
- [21] S. H. M. POORT et G. BLASSE : The influence of the host lattice on the luminescence of divalent europium. *Journal of Luminescence*, 72-74:247–249, 1997.
- [22] Carl J. BALLHAUSEN, Robert J. DENNING et *et al.* : Vibronic processes in inorganic chemistry. In Colin D. FLINT, éditeur : *Proceedings of the NATO Advanced Study Institute on Vibronic Processes in Inorganic Chemistry*.

- [23] W. HAYES et A.M. STONEHAM : *Defects and defect processes in nonmetallic solids*. Wiley Interscience. John Wiley and Sons, Inc., New York, 1985.
- [24] C.W. STRUCK et W.J. FONGER : Recursion analysis of the configurational-coordinate model for equal force constants. *The Journal of Chemical Physics*, 60(5):1988, 1974.
- [25] S. H. M. POORT, A. MEIJERINK et G. BLASSE : Lifetime measurements in Eu^{2+} -doped host lattices. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 58(9):1451–1456, 1997.
- [26] Hongwei SONG et *et al.* : Fluorescence properties of divalent and trivalent europium ions in aluminosilicate glasses. *Journal of Applied Physics*, 91:2959–2964, 2002.
- [27] N. JOFFIN, J. DEXPERT-GHYS, M. VERELST, G. BARET et A. GARCIA : The influence of microstructure on luminescent properties of $\text{Y}_2\text{O}_3\text{:Eu}$ prepared by spray pyrolysis. *Journal of Luminescence*, 113(3-4):249–257, 2005.
- [28] C.W. STRUCK et W.J. FONGER : Unified model of the temperature quenching of narrow-line and broad-band emissions. *Journal of Luminescence*, 10:1, 1975.
- [29] W.J. FONGER et C.W. STRUCK : Relation between the huang-rhys-peak and the single-configurational-coordinate models of localized centers. *Journal of Luminescence*, 8:452–456, 1974.
- [30] P. DORENBOS : Thermal quenching of Eu^{2+} 5d-4f luminescence in inorganic compounds. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17:8103–8111, 2005.
- [31] C. CHARTIER, C. BARTHOUL, P. BENALLOUL et J.M. FRIGERIO : Photoluminescence of Eu^{2+} in SrGa_2S_4 . *Journal of Luminescence*, 111(3):147–158, 2005.
- [32] D. L. DEXTER : A theory of sensitized luminescence in solids. *The Journal of Chemical Physics*, 21(5):836–850, 1953.
- [33] G. BLASSE : Energy transfer in oxidic phosphors. *Philips Research Reports*, 24:131–144, 1969.
- [34] Woan-Jen YANG et *et al.* : Luminescence and energy transfer of Eu- and Mn-Coactivated $\text{CaAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8$ as a potential phosphor for white-light UV-LED. *Chemistry of materials*, 17:3883–3888, 2005.

- [35] U. HAPPEK, S. A. BASUN, J. CHOI, J. K. KREBS et M. RAUKAS : Electron transfer processes in rare earth doped insulators. *Journal of Alloys and Compounds*, 303-304:198–206, 2000.
- [36] P. A. COX : *The Electronic Structure and Chemistry of Solids*. Oxford University Press, Oxford, 1987.
- [37] Jorma HOLSA, Hogne JUNGNER, Mika LASTUSAARI et Janne NIITTYKOSKI : Persistent luminescence of Eu^{2+} doped alkaline earth aluminates, $\text{MAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 323-324:326–330, 2001.
- [38] Gustavo A. DUSSEL et Richard H. BUBE : Theory of thermally stimulated conductivity in a previously photoexcited crystal. *Physical Review*, 155(3):764 LP – 779, 1967.
- [39] P. KIVITS et H.J.L. HAGEBEUK : Evaluation of the model for thermally stimulated luminescence and conductivity ; reliability of trap depth determinations. *Journal of Luminescence*, 15:1–27, 1977.
- [40] P.D. TOWNSEND et J.C. KELLY : *Colour centres and imperfections in insulators and semiconductors*. Sussex University Press, 1973.
- [41] R. PASSLER : Electron temperature dependences of nonradiative multiphonon hot-electron capture coefficients of deep traps in semiconductors–i : Small lattice relaxation. *Solid-State Electronics*, 27(2):155–166, 1984.
- [42] C. H. HENRY et D. V. LANG : Nonradiative capture and recombination by multiphonon emission in GaAs and GaP. *Physical Review B*, 15(2):989 – 1016, 1977.
- [43] Mitsuo YAMAGA, Yoshifumi TANII, Nobuhiro KODAMA, Tomoko TAKAHASHI et Makoto HONDA : Mechanism of long-lasting phosphorescence process of Ce^{3+} -doped $\text{Ca}_2\text{Al}_2\text{SiO}_7$ melilite crystals. *Phys. Rev. B*, 65(23):235108, 2002.
- [44] Paul KELLY, M. J. LAUBITZ et Peter BRÄUNLICH : Exact solutions of the kinetic equations governing thermally stimulated luminescence and conductivity. *Phys. Rev. B*, 5(8):3370, Apr 1972.
- [45] S. BASUN, G. F. IMBUSCH, D. D. JIA et W. M. YEN : The analysis of thermoluminescence glow curves. *Journal of Luminescence*, 104(4):283–294, 2003.

- [46] J.T. RANDALL et M.H.F. WILKINS : Phosphorescence and electron traps. ii. the interpretation of long-period phosphorescence. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A, Mathematical and Physical Sciences.*, 184(999):390–407, 1945.
- [47] A. HALPERIN et A. A. BRANER : Evaluation of thermal activation energies from glow curves. *Physical Review*, 117(2):408 – 415, 1960.
- [48] Reuven CHEN : Glow curves with general order kinetics. *Journal of the Electrochemical Society*, 116:1254–1257, 1969.
- [49] C.E. MAY et J.A. PARTRIDGE : Thermoluminescence kinetics of alpha-irradiated alkali halides. *The Journal of Chemical Physics*, 40(5):1401–1409, 1964.
- [50] T. AITASALO, A. DURYGIN, J. HOLSA, M. LASTUSAARI, J. NIITYKOSKI et A. SUCHOCKI : Low temperature thermoluminescence properties of Eu^{2+} and R^{3+} doped CaAl_2O_4 . *Journal of Alloys and Compounds*, 380(1-2):4–8, 2004.
- [51] W. HOOGENSTRAATEN : Electron traps in zinc sulphide phosphors. *Philips Research Reports*, 13:515–693, 1958.
- [52] E. Van der KOLK, P. DORENBOS, C. W. E. VAN EIJK, H. BECHTEL, T. JUSTEL, H. NIKOL, C. R. RONDA et D. U. WIECHERT : Optimised co-activated willemite phosphors for application in plasma display panels. *Journal of Luminescence*, 87-89:1246–1249, 2000.
- [53] D. JIA, Xiao-jun WANG et W. M. YEN : Electron traps in Tb^{3+} -doped CaAl_2O_4 . *Chemical Physics Letters*, 363(3-4):241–244, 2002.
- [54] Shigeo SHIONOYA, Hartmut P. KALLMANN et Bernard KRAMER : Behavior of excited electrons and holes in zinc sulfide phosphors. *Phys. Rev.*, 121(6):1607–1619, Mar 1961.
- [55] Takao SAKURAI : New method for numerical analysis of thermoluminescence glow curves. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 28:2139–2143, 1995.
- [56] Bingfu LEI, Yingliang LIU, Jie LIU, Zeren YE et Chunshan SHI : Pink light emitting long-lasting phosphorescence in Sm^{3+} -doped CdSiO_3 . *Journal of Solid State Chemistry*, 177(4-5):1333–1337, 2004.
- [57] M.S. RASHEEDY : A new evaluation technique for analyzing the thermoluminescence glow curve and calculating the trap parameters. *Thermochimica Acta*, 429(2):143–147, 2005.

- [58] C. M. SUNTA, W. E. FERIA AYTA, R. N. KULKARNI, T. M. PETERS et S. WATANABE : General-order kinetics of thermoluminescence and its physical meaning. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 30:1234–1242, 1997.
- [59] F. ORTEGA, P. MOLINA, M. SANTIAGO, F. SPANO, M. LESTER et E. CASELLI : Analysis of the glow curve of $\text{SrB}_4\text{O}_7\text{:Dy}$ compounds employing the GOT model. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B : Beam Interactions with Materials and Atoms*, 243(2):417–422, 2006.
- [60] J. MARCAZZO, M. SANTIAGO, F. SPANO, M. LESTER, F. ORTEGA, P. MOLINA et E. CASELLI : Effect of the interaction among traps on the shape of thermoluminescence glow curves. *Journal of Luminescence*, 126(1):245–250, 2007.
- [61] T SAKURAI : Fatal defect in computerized glow curve deconvolution of thermoluminescence. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 34:L105–L107, 2001.
- [62] T SAKURAI et R. K. GARTIA : Method of computerized glow curve deconvolution for analysing thermoluminescence. *Journal of Physics D : Applied Physics*, 36: 2719–2724, 2003.
- [63] P. KIVITS : Interpretation of thermoluminescence and thermally stimulated conductivity experiments. *Journal of Luminescence*, 16:119–144, 1978.
- [64] H. J. L. HAGEBEUK et P. KIVITS : Determination of trapping parameters from the conventional model for thermally stimulated luminescence and conductivity. *Physica B+C*, 83(3):289–294, 1976.
- [65] T. KATSUMATA, T. NABAE, K. SASAJIMA, S. KOMURO et T. MORIKAWA : Effects of composition on the long phosphorescent $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ phosphor crystals. *Journal of the Electrochemical Society*, 144:L243, 1997.
- [66] R. SAKAI, T. KATSUMATA, S. KOMURO et T. MORIKAWA : Effect of composition on the phosphorescence from $\text{BaAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ crystals. *Journal of Luminescence*, 85(1-3):149–154, 1999.
- [67] Abanti NAG et T. R. N. KUTTY : Role of B_2O_3 on the phase stability and long phosphorescence of $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$. *Journal of Alloys and Compounds*, 354(1-2):221–231, 2003.
- [68] F. CLABAU, X. ROCQUEFELTE, S. JOBIC, P. DENIARD, M.-H. WHANGBO, A. GARCIA et T. LEMERCIER : Mechanism of phosphorescence appropriate for

- the long-lasting phosphors Eu^{2+} -doped SrAl_2O_4 with codopants Dy^{3+} and B^{3+} . *Chemistry of Materials*, 17(15):3904–3912, 2005.
- [69] P. DORENBOS : Mechanism of persistent luminescence in Eu^{2+} and Dy^{3+} codoped aluminate and silicate compounds. *Journal of the Electrochemical Society*, 152(7):H107–H110, 2005.
- [70] Eiichiro NAKAZAWA : The lowest 4f-to-5d and charge-transfer transitions of rare earth ions in YPO_4 hosts. *Journal of Luminescence*, 100(1-4):89–96, 2002.
- [71] M. KAMADA, J. MURAKAMI et N. OHNO : Excitation spectra of a long-persistent phosphor $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$ in vacuum ultraviolet region. *Journal of Luminescence*, 87-89:1042–1044, 2000.
- [72] A. LUSHCHIK, M. KIRM, A. KOTLOV, P. LIBLIK, Ch. LUSHCHIK, A. MAAROOS, V. NAGIRNYI, T. SAVIKHINA et G. ZIMMERER : Intrinsic and impurity luminescence and multiplication of excitations in complex oxides. *Journal of Luminescence ; Proceedings of the 2002 International Conference on Luminescence and Optical Spectroscopy of Condensed Matter*, 102-103:38–43, 2003.
- [73] Frank C. PALILLA, Albert K. LEVINE et Maija R. TOMKUS : Fluorescent properties of alkaline earth aluminates of the type MAl_2O_4 activated by divalent europium. *Journal of the Electrochemical Society*, 115(6):642, 1968.
- [74] L. van PIETERSON, M. HEEROMA, E. de HEER et A. MEIJERINK : Charge transfer luminescence of Yb^{3+} . *Journal of Luminescence*, 91(3-4):177–193, 2000.
- [75] P. DORENBOS : The Eu^{3+} charge transfer energy and the relation with the band gap of compounds. *Journal of Luminescence*, 111(1-2):89–104, 2005.
- [76] P. DORENBOS : Systematic behaviour in trivalent lanthanide charge transfer energies. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 15:8417–8434, 2003.
- [77] Christian BEAUGER : *Elaboration, caractérisation et modélisation des phénomènes de luminescence du monoaluminate de strontium dopé à l'euporium et au dysprosium $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu,Dy}$* . Thèse de doctorat, Institut national polytechnique de Grenoble/Ecole Nationale Supérieure des mines de Saint-Etienne, 1999.
- [78] Weiyi JIA, Huabiao YUAN, Lizhu LU, Huimin LIU et W. M. YEN : Phosphorescent dynamics in $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ single crystal fibers. *Journal of Luminescence ; Proceedings of the Eleventh International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids*, 76-77:424–428, 1998.

- [79] Eiichiro NAKAZAWA, Yoshinori MURAZAKI et Susumu SAITO : Mechanism of the persistent phosphorescence in $\text{Sr}_4\text{Al}_{14}\text{O}_{25}:\text{Eu}$ and $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}$ codoped with rare earth ions. *Journal of Applied Physics*, 100:113113, 2006.
- [80] B. MOINE, C. PEDRINI et B. COURTOIS : Photoionization and luminescences in $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{2+}$. *Journal of Luminescence*, 50:31–38, 1991.
- [81] Dongdong JIA, Jing ZHU et Boqun WU : Influence of co-doping with Cl- on the luminescence of $\text{CaS}:\text{Eu}^{2+}$. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(10):3948–3952, 2000.
- [82] P. DORENBOS : Energy of the Eu^{2+} 5d state relative to the conduction band in compounds. *Journal of Luminescence*, 128(4):578–582, 2008.
- [83] S. A. BASUN, M. RAUKAS, U. HAPPEK, A. A. KAPLYANSKII, J. C. VIAL, J. RENNIE, W. M. YEN et R. S. MELTZER : Off-resonant spectral hole burning in $\text{CaS}:\text{Eu}$ by time-varying Coulomb fields. *Physical Review B*, 56(20):12992 LP – 12997, 1997.
- [84] V. CHERNOV, T.M. PITERS, R. MELÉNDREZ, W.M. YEN, E. CRUZ-ZARAGOZA et M. BARBOZA-FLORES : Photoluminescence, afterglow and thermoluminescence in $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{Dy}^{3+}$ irradiated with blue and UV light. *Radiation Measurements ; Proceedings of the 6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2006)*, 42(4-5):668–671, 2007.
- [85] D. JIA et W.M. YEN : Trapping mechanism associated with electron delocalization and tunneling of $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Ce}^{3+}$, a persistent phosphor. *Journal of the Electrochemical Society*, 150:H61–H65, 2003.
- [86] T. AITASALO, J. HÖLSA, Jungner HÖGNE, M. LASTUSAARI et J. NIITYKOSKI : Thermoluminescence study of persistent luminescence materials : Eu^{2+} - and R^{3+} -doped calcium aluminates, $\text{CaAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110:4589–4598, 2006.
- [87] Sei-Hi KIM, Mi-Jae LEE, Jong-Hoo PAIK et Byung-Hyun CHOI : Photoluminescence and photocurrent characteristics of Eu^{2+} activated MAl_2O_4 ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$) phosphors. *Journal of Electroceramics*, 17:319–322, 2006.
- [88] Yuanhua LIN, Zilong TANG, Zhongtai ZHANG, Xiaoxin WANG et Junying ZHANG : Preparation of a new long afterglow blue-emitting $\text{Sr}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7$ -based photoluminescent phosphor. *Journal of materials science letters*, 20:1505–1506, 2001.

- [89] Mitsuo YAMAGA, Yuki MASUI, Shu SAKUTA, Nobuhiro KODAMA et Keiko KAMINAGA : Radiative and nonradiative decay processes responsible for long-lasting phosphorescence of Eu^{2+} -doped barium silicates. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 71(20):205102, 2005.
- [90] Frédéric CLABAU, Alain GARCIA, Pierre BONVILLE, Danielle GONBEAU, Thierry LE MERCIER, Philippe DENIARD et Stéphane JOBIC : Fluorescence and phosphorescence properties of the low temperature forms of the $\text{MAl}_2\text{Si}_2\text{O}_8:\text{Eu}^{2+}$ (M=Ca, Sr, Ba) compounds. *Journal of Solid State Chemistry*, 181(6):1456–1461, 2008.
- [91] A. VEDDA, M. MARTINI, F. MEINARDI, J. CHVAL, M. DUSEK, J. A. MARES, E. MIHOKOVA et M. NIKL : Tunneling process in thermally stimulated luminescence of mixed $\text{Lu}_x\text{Y}_{1-x}\text{AlO}_3:\text{Ce}$ crystals. *Phys. Rev. B*, 61(12):8081–8086, Mar 2000.
- [92] M. NIKL, A. VEDDA, M. FASOLI, I. FONTANA, V. V. LAGUTA, E. MIHOKOVA, J. PEJCHAL, J. ROSA et K. NEJEZCHLEB : Shallow traps and radiative recombination processes in $\text{Lu}_0\text{Al}_5\text{O}_{12}:\text{Ce}$ single crystal scintillator. *Physical Review B (Condensed Matter and Materials Physics)*, 76(19):195121, 2007.
- [93] H. B. YUAN, W. JIA, S. A. BASUN, L. LU, R. S. MELTZER et W. M. YEN : The long-persistent photoconductivity of $\text{SrAl}_2\text{O}_4:\text{Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ single crystals. *Journal of the Electrochemical Society*, 147(8):3154–3156, 2000.
- [94] F. CLABAU, X. ROCQUEFELTE, T. LE MERCIER, P. DENIARD, S. JOBIC et M.-H. WHANGBO : Formulation of phosphorescence and fluorescence mechanisms in inorganic solids based on a new model of defect conglomeration. *Chemistry of materials*, 17:3904–3912, 2005.
- [95] Ludivine PIDOL : *Scintillateurs denses et rapides pour la détection de rayonnements gamma - Monocristaux à base de silicates de lutécium dopés Ce^{3+}* . Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie, 2004.
- [96] Jorma HOLSA, Tuomas AITASALO, Hogne JUNGNER, Mika LASTUSAARI, Janne NIITTYKOSKI et Giorgio SPANO : Role of defect states in persistent luminescence materials. *Journal of Alloys and Compounds Proceedings of the 5th International Conference on f-Elements*, 374(1-2):56–59, 2004.
- [97] Stefan SCHWEIZER, Bastian HENKE, Uldis ROGULIS et W. M. YEN : Recombination processes in undoped and rare-earth doped MAl_2O_4 (M=Ca,Sr) persistent

- phosphors investigated by optically detected magnetic resonance. *Applied Physics Letters*, 90:051902, 2007.
- [98] Stefan SCHWEIZER, Bastian HENKE, U. ROGULIS et W. M. YEN : Recombination processes in rare-earth doped MAl_2O_4 ($\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$) persistent phosphors investigated by optically-detected magnetic resonance. *Physica Status Solidi A*, 204:677–682, 2007.
- [99] Vijay SINGH, T.K. GUNDU RAO et Jun-Jie ZHU : Preparation, luminescence and defect studies of Eu^{2+} -activated strontium hexa-aluminate phosphor prepared via combustion method. *Journal of Solid State Chemistry*, 179:2589–2594, 2006.
- [100] Y. MURAYAMA, N. TAKEUCHI, Y. AOKI et T. MATSUZAWA, 1995.
- [101] T. KATSUMATA, T. NABAE, K. SASAJIMA et T. MATSUZAWA : Growth and characteristics of long persistent SrAl_2O_4 - and CaAl_2O_4 -based phosphor crystals by a floating zone technique. *Journal of Crystal Growth*, 183(3):361–365, 1998.
- [102] Adrie J.J. BOS, Pieter DORENBOS, Aurélie BESSIÈRE et Bruno VIANA : Lanthanide energy levels in YPO_4 . *Radiation Measurements*, In Press, Corrected Proof.
- [103] P. DORENBOS et A.J.J. BOS : Lanthanide level location and related thermoluminescence phenomena. *Radiation Measurements*, In Press, Corrected Proof.
- [104] D. JIA, W. JIA et Y. JIA : Long persistent alkali-earth silicate phosphors doped with Eu^{2+} , Nd^{3+} . *Journal of Applied Physics*, 101:023520, 2007.
- [105] K. KAIYA, N. TAKAHASHI, T. NAKAMURA, T. MATSUZAWA, G. M. SMITH et P. C. RIEDI : Epr studies of europium(ii)-doped strontium aluminate phosphors. *Journal of Luminescence*, 87-89:1073–1075, 2000.
- [106] T. NAKAMURA, K. KAIYA, N. TAKAHASHI, T. MATSUZAWA, C.C. ROWLANDS, V. BELTRAN-LOPEZ, G. M. SMITH et P. C. RIEDI : High frequency epr of europium(ii)-doped strontium aluminate phosphors. *Journal of Materials Chemistry*, 10:2566–2569, 2000.
- [107] F.K. KOSCHNICK, J-M. SPAETH et R.S. EACHUS : Study of spatial correlations between radiation-induced defects and the activator Eu^{2+} in the X-ray storage phosphor $\text{BaFBr}:\text{Eu}^{2+}$ with optical detection of electron paramagnetic resonance. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 4:8919–8932, 1992.

- [108] W. JIA, H. YUAN, S. HOLMSTROM, H. LIU et W. M. YEN : Photo-stimulated luminescence in $\text{SrAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+},\text{Dy}^{3+}$ single crystal fibers. *Journal of Luminescence*, 83-84:465–469, 1999.
- [109] Fabienne PELLE, Tuomas AITASALO, Mika LASTUSAARI, Janne NIITTYKOSKI et Jorma HOLSA : Optically stimulated luminescence of persistent luminescence materials. *Journal of the Electrochemical Society Journal of Luminescence Dynamical Processes in Excited States of Solids - Proceedings of the Fifteenth International Conference on Dynamical Processes in Excited States of Solids*, 119-120:64–68, 2006.
- [110] W. GEBERT : Die Kristallstruktur von $\text{Ba}_{13}\text{Al}_{22}\text{Si}_{10}\text{O}_{66}$. *Zeitschrift für Kristallographie*, 135:437, 1972.
- [111] von Georg OEHLSCHEGEL, Andreas KOCKEL et Albrecht BIEDL : Anisotropic thermal expansion and solid solutions of some compounds in the $\text{BaO-Al}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$. Part II. *Glastechnische Berichte*, 47:31–41, 1974.
- [112] X.D. ZOU et A. HOVMÖLLER : Trice - a program for reconstructing 3d reciprocal space and determining unit cell parameters.
- [113] Vaclav PETRICEK, Michal DUSEK et Lukas PALATINUS : The crystallographic computing system jana, 2006.
- [114] R. W. CHEARY et A. A. COELHO : A fundamental parameters approach to x-ray line-profile fitting. *Journal of Applied Crystallography*, 25:109–121, 1992.
- [115] R. W. CHEARY et A. A. COELHO : Axial divergence in a conventional x-ray powder diffractometer. i. theoretical foundations. *Journal of Applied Crystallography*, 31: 851–861, 1998.
- [116] I.D. BROWN : *Acta Crystallography*, B48:553–572, 1995.
- [117] N. E. BRESE et M. O'KEEFE : Bond-valence parameters for solids. *Acta Crystallography*, B47:192–197, 1991.
- [118] P. E. BLÖCHL : Projector augmented-wave method. *Phys. Rev. B*, 50(24):17953–17979, Dec 1994.
- [119] John P. PERDEW, Kieron BURKE et Matthias ERNZERHOF : Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77(18):3865–3868, Oct 1996.

- [120] P. HOHENBERG et W. KOHN : Inhomogeneous electron gas. *Phys. Rev.*, 136(3B): B864–B871, Nov 1964.
- [121] W. KOHN et L. J. SHAM : Self-consistent equations including exchange and correlation effects. *Phys. Rev.*, 140(4A):A1133–A1138, Nov 1965.
- [122] M. C. PAYNE, M. P. TETER, D. C. ALLAN, T. A. ARIAS et J. D. JOANNOPOULOS : Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients. *Rev. Mod. Phys.*, 64(4):1045–1097, Oct 1992.
- [123] Grégoire DENIS, P. DENIARD, Eric GAUTRON, F. CLABAU, A. GARCIA et S. JOBIC : Structure and white luminescence of Eu activated $(\text{Ba,Sr})_{13-x}\text{Al}_{22-2x}\text{Si}_{10+2x}\text{O}_{66}$ materials. *Inorganic Chemistry*, 47:4226–4235, 2008.
- [124] Mickaël CAPRON : *Synthèse et caractérisation d'aluminates et d'aluminosilicates de la température ambiante jusqu'au liquide à hautes températures*. Thèse de doctorat, Université d'Orléans, 2001.
- [125] R.D. SHANNON : *Acta Crystallography*, A32:751, 1976.
- [126] Y.Q. JIA : *Journal of Solid State Chemistry*, 95:184, 1991.
- [127] A. GARCIA : *Luminescence des terres rares dans des réseaux à faibles énergies de phonons : halogénosilicates et thiogallates alcalino-terreux*. Thèse de doctorat, Université de Bordeaux 1, 1984.
- [128] Annapoorna AKELLA et Douglas A. KESZLER : Structure and Eu^{2+} luminescence of dibarium magnesium orthoborate. *Materials Research Bulletin*, 30(1):105–111, 1995.
- [129] G.J. DIRKSEN et G. BLASSE : Luminescence in the pentaborate $\text{LiBa}_2\text{B}_5\text{O}_{10}$. *Journal of Solid State Chemistry*, 92:591–593, 1991.
- [130] G. BLASSE : Scintillator materials. *Chemistry of Materials*, 6(9):1465–1475, 1994.
- [131] Anthony DIAZ et Douglas A. KESZLER : Red, green, and blue Eu^{2+} luminescence in solid-state borates : A structure-property relationship. *Materials Research Bulletin*, 31(2):147–151, 1996.

- [132] A. DIAZ et D.A. KESZLER : Eu^{2+} Luminescence in the Borates $\text{X}_2\text{Z}(\text{BO}_3)_2$ ($\text{X} = \text{Ba}, \text{Sr}$; $\text{Z} = \text{Mg}, \text{Ca}$). *Chemistry of Materials*, 9(10):2071–2077, 1997.
- [133] Donald S. MCCLURE et Christian PEDRINI : Excitons trapped at impurity centers in highly ionic crystals. *Phys. Rev. B*, 32(12):8465–8468, Dec 1985.
- [134] Friedrich LIEBAU : *Structural Chemistry of Silicates, Structure, Bonding and Classification*. Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1985.
- [135] G. ÖZEN, O. FORTE, B. DI BARTOLO et J.M. COLLINS : Dynamics of the excitation and upconversion processes in $\text{YAlO}_3\text{:Pr}$ single crystals. *Journal of Luminescence ; Festschrift in Honor of Academician Alexander A. Kaplyanskii*, 125(1-2):223–229, 2007.
- [136] Marta ZAMBELLI, Adolfo SPEGHINI, Gianluigi INGLETTO, Clinio LOCATELLI, Marco BETTINELLI, Fiorenzo VETRONE, J. Christopher BOYER et John A. CAPOBIANCO : Optical spectroscopy of lanthanide ions in $\text{Al}_2\text{O}_3\text{-Nb}_2\text{O}_5\text{-TeO}_2$ glasses. *Optical Materials Photonic glasses. Selected papers presented at ICO XIX, the 19th Congress of the International Commission for Optics*, 25(2):215–222, 2004.
- [137] I. FÖLDVÁRI, A. BARALDI, R. CAPELLETTI, N. MAGNANI, R. SOSA F, A. MUÑOZ F, L.A. KAPPERS et A. WATTERICH : Optical absorption and luminescence of Ho^{3+} ions in Bi_2TeO_5 single crystal. *Optical Materials*, 29(6):688–696, 2007.
- [138] T. AITASALO, J. HÖLSÄ, M. KIRM, T. LAAMANEN, M. LASTUSAARI, J. NIITYKOSKI, J. RAUD et R. VALTONEN : Persistent luminescence and synchrotron radiation study of the $\text{Ca}_2\text{MgSi}_2\text{O}_7\text{:Eu}^{2+}, \text{R}^{3+}$ materials. *Radiation Measurements Proceedings of the 6th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2006)*, 42(4-5):644–647, 2007.
- [139] T. AITASALO, P. DEREN, J. HOLSA, H. JUNGNER, M. LASTUSAARI, J. NIITYKOSKI et W. STREK : Annihilation of the persistent luminescence of $\text{MAl}_2\text{O}_4\text{:Eu}^{2+}$ by Sm^{3+} co-doping. *Radiation Measurements Proceedings of the 5th European Conference on Luminescent Detectors and Transformers of Ionizing Radiation (LUMDETR 2003)*, 38(4-6):515–518, 2004.
- [140] Liyan LIU, Yanli ZHANG, Jingquan HAO, Chengyu LI, Qiang TANG, Chunxiang ZHANG et Qiang SU : Thermoluminescence characteristics of terbium-doped $\text{Ba}_2\text{Ca}(\text{BO}_3)_2$ phosphor. *Physica Status Solidi A*, 202(14):2800–2806, 2005.

- [141] Pieter DORENBOS : Absolute location of lanthanide energy levels and the performance of phosphors. *Journal of Luminescence*, 122-123:315–317, 2007.
- [142] P. DORENBOS : The 5d level positions of the trivalent lanthanides in inorganic compounds. *Journal of Luminescence*, 91(3-4):155–176, 2000.
- [143] V. HEINE et C. H. HENRY : Theory of the isotope shift for zero-phonon optical transitions at traps in semiconductors. *Physical review B*, 11(10):3795, 1975.

Résumé

Dans le cadre de la recherche de matériaux fluorescents et/ou phosphorescents à émission blanche, une nouvelle famille d'aluminosilicate de baryum/strontium dopée à l'euporium $(\text{Ba/Sr})_{13-x}\text{Al}_{22-2x}\text{Si}_{10+2x}\text{O}_{66}:\text{Eu}$ a été étudiée. La première partie de ce mémoire rappelle les mécanismes d'émissions de fluorescence de l'ion Eu^{2+} et les processus de thermoluminescence (TL). La seconde partie est quant-à-elle consacrée aux conditions de synthèse des matériaux étudiés, à leur caractérisation structurale et leurs propriétés optiques.

Typiquement, sous illumination UV, un matériau de la famille sus-mentionnée présente deux bandes de fluorescence (respectivement centrées dans le bleu et le vert du spectre du visible) dues à la présence de Eu^{2+} dans des sites cristallographiques distincts. Le cation Eu^{2+} occupe préférentiellement l'un des sites comme nous avons pu le vérifier par calculs *ab-initio* de type DFT. Les deux bandes d'émissions recouvrant la totalité du spectre du visible donnent lieu à une émission blanche pour l'œil humain. La variation du taux d'euporium et de la proportion Ba/Sr permettent de modifier le rendu colorimétrique de l'émission. Après arrêt de l'excitation UV, le composé présente une phosphorescence blanche visible une dizaine de minutes. Des mesures de déclin d'émission conjointement à des expériences de TL ont permis d'identifier et caractériser les pièges responsables de la phosphorescence. Enfin, l'analyse spectrale de la TL a pu mettre en avant une dépendance des spectres de TL avec la température à laquelle le matériau est excité. Ce phénomène surprenant a fait l'objet d'une analyse détaillée.

Mots clés : Fluorescence, Phosphorescence, Thermoluminescence, Euporium, Aluminosilicate, Structure, Rietveld, Diode Blanche.

Abstract

At the quest of new white emitting phosphors active in fluorescent and/or phosphorescence modes, the europium doped barium and strontium aluminosilicate $(\text{Ba/Sr})_{13-x}\text{Al}_{22-2x}\text{Si}_{10+2x}\text{O}_{66}:\text{Eu}$ phases have been investigated. The first part of this thesis is dedicated to the theoretical background concerning Eu^{2+} luminescence and thermoluminescent (TL) mechanisms. The second part concerns the synthesis routes, the structural characterization and the optical properties of the different studied compositions.

Namely, an Eu^{2+} doped compound excited under UV displays two emission bands centred in the blue and the green zone of the visible spectrum, respectively. These ones are associated with Eu^{2+} cations lying at alkaline earth sites with different coordination. Ab-initio calculations based on a DFT approach evidenced the preferential location of Eu at the 9 fold coordinated site. The two emitting bands covers the whole visible spectrum which gives rise to the white luminescence detected with the naked eyes. Changes in the europium content and the Ba/Sr ratio significantly modify the colour rendering of the emission. After stopping the UV excitation, a white long persistent luminescence is observed and lasts about ten minutes. Traps responsible for phosphorescence have been characterized by emission decay measurements concomitantly to TL experiments. Finally, the spectral analyses of the TL signal underlined a dependency of the emitted spectra with the excitation temperature. This surprising phenomenon gave rise to a detailed discussion.

Keywords : Fluorescence, Phosphorescence, Thermoluminescence, Euporium, Aluminosilicate, Structure, Rietveld, White LED.